АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

66424—69637

*

№ 20 1958
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва, Д— 219, Балтийский поселок, д. 42-В

REFERATIVNYI ZHURNAL KHIMIYA

CONTENTS

Editorial Office: Moscow, D-219, Baltijsky poselok, 42-B

Р

Рефе

МІ

66424.
[по об
Химия
Съезд
Ожидает
ные. Пр
нов. Важ
1) основ
витие х
4) основ
блемы
7) совре
щения о
в секция
редкие а
4) физ. Х
нений и
ва; 10) Х
тсв; 12)
приклад
15) эко
произ-в;
17) исто
краткие
зиум по
выставки
ратуры.
Всес. хи
сти об-ва
на кратк
дах (1—
1911 г., П
град; IV
лерова) -
1 ноябр
13 сент.
66425.
ров Б
Kedr
302—30
Перево
66426.
Месопо
waxes
Centau
Цитиру

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 66424—69637 № 20 25 октября 1958 г.

I

(Рефераты 66424—67414)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

66424. **К предстоящему VIII Менделеевскому съезду [по общей и прикладной химии]. Хомченко Г.,** Химия в школе, 1958, № 4, 77—78

Съезд состоится в Москве 8—13 декабря 1958 г. Ожидается 1500 делегатов, а также иностранные ученые. Председатель Оргкомитета акад. А. Н. Несмеянов. Важнейшие сообщения на пленарных заседаниях: 1) основные направления органич. химии (Х); 2) развитие хим. пром-сти; 3) проблемы хим. кинетики; 4) основные направления Х полимеров; 5) хим. проблемы земледелия СССР; 5) термоядерные р-ции; 7) современные представления об атомном ядре. Сообщения о новых исследованиях будут рассматриваться в секциях: 1) неорганич. Х и технологии (Т), включая редкие элементы; 2) органич. Х и Т; 3) аналитич. Х; 4) физ. Х; 6) Х и Т полимеров; 7) Х природных соединений и биохимии; 8) агрономич. Х; 9) Х и Т топлива; 10) Х и Т пищевых продуктов; 11) Х и Т силикатов; 12) радиохимии и Х изотопов; 13 теоретич. и прикладной электрохимии; 14) Х металлов и сплавов; 15) экономики, планирования и организации хим. произ-в; 16) основных процессов и аппаратов хим. Т; 17) истории Х и хим. Т. К открытию съезда издаются краткие рефераты сообщений. Будет проведен симпозиум по высшему хим. образованию. Организуются выставки: 1) посвященная Менделееву; 2) хим. литературы. После съезда состоится делегатское собрание Всес. хим. об-ва им. Менделеева (отчет о деятельности об-ва, выборы президента и правления). Приведена краткая справка о прошлых Менделеевских съездах (1—20—30 дек. 1907 г., Петербург; II—21—28 дек. 1911 г., Петербург; III—25 мая — 1 июня 1922 г., Петроград; IV — 17—23 сентября 1925 г., Москва; V (им. Бутлерова) — 15—21 июня 1928 г., Казань; VI — 25 окт.— 1 ноября 1932 г., Харьков; VII (Юбилейный) — 10—13 сент. 1934 г., Ленинград). Д. Т.

66425. **Система Менделеева и мировая наука. Кедров Б. М.** (Układ Mendelejewa a nauka światoma. Kedrow B. M.), Wiedza i zycie, 1958, **25**, № 5, 302—305 (польск.)

Перевод См. РЖХим, 1957, 36667.

66426. **Технология жиров, масел и восков в древней Месопотамии. Леви** (Technology of oils, fats and waxes in ancient Mesopotamia. Levey Martin), Centaurus, 1957, 5, № 2, 151—163 (англ.)

Цитируя многочисленные источники, главным образом оригинальные, автор показывает, что в древней Месопотамии были хорошо известны различные жиры, масла (в особенности кунжутное) и воск — их получение, свойства и применение (пища, медицина, техника, быт). Г. Фрид

66427. **Пиво в древности. Гокар** (Les fastes antiques de la biere, boisson de tous les temps. Gocar Marcel), Petit j brasseur, 1957, 65, № 2631, 87—90; № 2632, 103—106 (франц.)

66428. **Строительные материалы, примененные в некоторых памятниках архитектуры древнего Новгорода. Генцы Ю., Левина Т. В.,** Научн. работы студ. Ленингр. инж.-строит. ин-т, 1958, сб. 3, 14—19

Проведены результаты испытания образцов, отобранных на строениях XI—XVIII вв., и сведения о применявшихся способах подготовки материалов. Д. Т.

66429. **Строительные материалы, примененные в некоторых памятниках архитектуры Северного Причерноморья. Одинцов И. А.,** Научн. работы студ. Ленингр. инж.-строит. ин-т, 1958, сб. 3, 20—28

Характеристика (в частности, на основе испытания отобранных образцов) строительных материалов ряда сооружений г. Херсонеса и г. Судака. Д. Т.

66430. **Исследование кирпича от археологических раскопок. Дрэгическу** (Studii asupra cărămizilor din săpături arheologice. Drăghicescu Cornel), Bul. Inst. politehn. București, 1957, 19, № 1—2, 127—134 (рум.; рез. русск., нем.)

Приведены результаты испытаний кирпича, относящегося к XVII, XVIII и началу XIX вв. (раскопки на территории г. Бухареста, 1955 г.). Д. Т.

66431. **Развитие естествознания в России. Химия. Фигуровский Н. А.,** В сб.: История естествозн. в России. Т. I. Ч. I. М., АН СССР, 1957, 82—105

Исторический очерк. XI—XV вв.: выплавка и обработка металлов; приготовление красок; эмаль и чернь; мозаика; лечебные средства; хим. терминология и хим. представления в книжной литературе. XV—XVII вв.: выплавка и обработка металлов; химия и военное дело; керамич. произ-ва и стеклоделие; приготовление красок и крашение; мыла и косметич. средства; химия пищевых продуктов; химия и лечебное дело.

66432. **Развитие естествознания в России. Химия. Соловьев Ю. И.,** В сб.: История естествозн. в России. Т. I. Ч. I. М., АН СССР, 1957, 351—384

Исторический очерк (XVIII в.). Историч. предпо-

сылки; хим. лаборатория Ломоносова; физ. химия Ломоносова; экспериментальное доказательство сохранения веса при хим. р-циях; атомно-корпускулярная теория Ломоносова; развитие химии во второй половине XVIII в.; хим.-технол. работы русских химиков второй половины XVIII в.; развитие аналитич. химии; открытие адсорбции; создание основ микрохим. анализа; борьба за торжество кислородной теории; хим. руководства; пропаганда хим. знаний. Д. Т.

66433. **Развитие естествознания в России. Химия. Соловьев Ю. И.**, В сб: История естествозн. в России. Т. I. Ч. 2. М., АН СССР, 1957, 154—216

Исторический очерк (первая половина XIX в.). Общая характеристика; аналитич. и неорганич. химия; химия платины и ее спутников; электрохимия; фотохимия; термохимия; катализ; органич. химия; физиологич. химия; хим. лаборатории и преподавание химии; хим. руководства; пропаганда хим. знаний.

66434. **Достижения фармакологической науки в Казахстане по изучению лекарственных препаратов за 40 лет Советской власти. Сиверцев И. И.**, Сб. научн. работ Кафедры фармакол. Казахск. мед. ин-т, 1957, вып. 1, 3—10

66435. **Развитие титриметрического анализа до 1806 г. Ранке-Мадсен** (Titreranalysens udvikling indtil år 1806. Rancke Madsen E.), Kemisk, 1958, **39**, № 5, 41—46, 48 (датск.)

66436. **Сто лет структурной органической химии. Зимон** (Hundert Jahre organische Strukturchemie. Simon G.), Prax. Naturwiss., 1958, **A7**, № 4, Chemie, 30—32 (нем.)

66437. **Столетие синтетических красителей. Ладвиг** (Ein Jahrhundert synthetische Farbstoffe. Ladwig G.), Wissen und Leben, 1958, **3**, № 1, 42—45 (нем.)

66438. **Столетие кольцевых печей и Фридрих Гофман. Магер** (100 Jahre Ringofen und Friedrich Hoffmann. Mager Hermann), Ziegelindustrie, 1958, **11**, № 11, 334—339 (нем.)

К 100-летию со дня выдачи (27 мая 1858 г.) Ф. Гофману (1818—1900) первого прусского патента на кольцевую обжиговую печь (ОП). Историч. обзор и перспективы развития ОП. Д. Т.

66439. **К истории изучения природных сорбентов Советского Дальнего Востока. Быков В. Т.**, Тр. Дальневост. фил. АН СССР, 1958, вып. 3, 5—9

Очерк истории открытия, изучения и применения. Библ. 15 назв. А. Клячко

66440. **30 лет советским трубчаткам. Кострин К. В.**, Нефтяник, 1958, № 5, 31—32

Из истории сооружения в 1926—1928 гг. двух первых советских трубчатых нефтеперерабатывающих установок (з-д им. 28 апреля, Баку). Приведены схема и описание установки. Д. Т.

66441. **К истории Харьковского фармацевтического института. Борисюк Ю. Г., Семинько В. А., Казарновский Л. С.**, Тр. Харьковск. фармацевт. ин-та, 1957, вып. 1, 8—14

Сведения о деятельности фармац. отделения мед. фак-та Харьковского ун-та. История возникновения и развития ин-та (учрежден в 1921 г.). См. также РЖХим, 1958, 31310. Д. Т.

66442. **Луи-Жак Тенар. К столетию со дня смерти. Романовский** (Ludwik Jakub Thenard (1777—1857). W setną rocznicę śmierci. Romanowski Henryk), Farmac. polska, 1958, **14**, № 7, 102—103 (польск.)

66443. **Вклад Р. А. Колли в русскую и мировую науку. Тепляков Г. М.**, Уч. зап. Тамбовск. гос. пед. ин-т, 1957, вып. 11, 72—94

Р. А. Колли (1845—1891), профессор Московского ун-та; работал, в частности, в области электрохимии.

66444. **К 100-летию со дня рождения Макса Планка. Лауэ** (Zu Max Plancks 100. Geburtstage. Laue Max von), Naturwissenschaften, 1958, **45**, № 10, 221—226 (нем.)

Доклад в Германской академии наук в Берлине 24 апреля 1958 г. Очерк жизненного пути Макса Планка в науке. Д. Т.

66445. **Научная деятельность проф. А. И. Кузнецова. Арбузов С. Я., Мухин Е. А.**, Фармакол. и токсикология, 1958, 21, № 2, 91—94

К 60-летию со дня рождения А. И. Кузнецова (ум. 1951), зав. кафедрами фармакологии (Ф) Военно-мед. академии и Ленинградского ветеринарного ин-та. Очерк его исследований в различных областях Ф, а также работ по истории Ф. Д. Т.

66446. **Григорий Игнатьевич Болдырев.—**, Химия и технол. топлив и масел, 1958, № 6, 71—72

Некролог Г. И. Болдырева (1910—1958), специалиста в области нефтепереработки, нач. отдела нефтяной и газовой пром-сти Госплана РСФСР. Д. Т.

66447. **80-летие Альбрехта Скопника.—** (Dr. Albrecht von Skopnik — 80 Jahre alt.—), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1958, **9**, № 5, 144—145 (нем.)

А. Скопник (род. 1878) — специалист в области получения и переработки минеральных масел и битумов и применения последних в дорожном строительстве, руководитель специальной лаборатории в Берлине. Приведен частичный список публикаций. Д. Т.

66448. **Механизм химических реакций. Нобелевская премия по химии за 1956 г. Эландер** (De kemiska reaktionernas mekanism. Nobelpriset i kemi 1956. Ölander Arne), Elementa, 1957, **40**, № 2, 77—88 (шведск.)

Краткий историч. очерк (в связи с присуждением премий С. Хиншелвуду и Н. Н. Семенову). Д. Т.

66449. **Итоги работы Академии наук Киргизской ССР за 1956 год и задачи на 1957 год. Ахунбаев И. К.**, Изв АН КиргССР, 1958, вып. 5, 3—19

66450. **Итоги научно-исследовательских работ института химии Академии наук КНДР за 1957 г. Цой Ен Хэ**, Хвахак ка хвахак коноп, Ж. химии и хим. пром-сти, 1958, **2**, № 2, 126 (кор.)

66451. **Из опыта летней работы школьного учителя в промышленности. Сатман** (The experience of a technical summer employee in industry. Sutman Frank X.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 12, 634—635 (англ.)

66452. **Требования к поступающим в медицинские колледжи и зачеты по биохимии в колледже. Делоч, Пауэрс** (Premedical requirements and medical college biochemistry scores. Deloach Will S., Powers Glenn F.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 12, 624

Анализ успеваемости студентов. Д. Т.

66453. **Лаборатория основных процессов химической технологии в Высшем химико-технологическом училище в Праге. Марек** (Laboratoř základních operací na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze. Marek Jan), Chem. průmysl, 1957, **7**, № 3, 131—133 (чешск.)

Краткое описание лаборатории и содержание работ для студентов IV курса. А. Байданов

66454. **Исторический подход к химическим понятиям. Мадрас** (The historical approach to chemical concepts. Madras Samuel), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 11, 593—598 (англ.)

Методическая статья. Д. Т.

66455. **Модели молекул по Стюарту-Бриглебу. I. Физико-химические основы. II. Применение в преподавании. III. Применение в научных исследованиях. Чекалла** (Molekülmodelle aus Atomkalotten. I. Physikalisch-chemische Grundlagen. II. Übersicht

über die Stuart-Briegleb-Kalotten und ihre Anwendung im Unterricht. III. Die Verwendung von Kalottenmodellen in der Forschung. Czekalla J.), Chem. Labor. und Betrieb, 1956, 7, № 11, 467—475; 1957, 8, № 1, 1—10; № 2, 56—64 (нем.)

66456. **Дополнительный курс химии. Восберг, Уилдер, Сейлор** (The intermediate course in chemistry. Vosburgh W. C., Wilder Pelham, Jr, Saylor J. H.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 12, 641—642 (англ.)

Программа практикума (11 опытов) по курсу «Основы аналитич. химии» на II курсе ун-та. Д. Т.

66457. **Подготовка учащихся к практической деятельности в процессе преподавания химии в средней школе. Лейбман Ф. Я.**, Уч. зап. Кишиневск. гос. пед. ин-т, 1957, 9, 75—82

Рассматриваются вопросы экскурсий на производственные предприятия, самостоятельной работы учащихся в хим. лаборатории и их производственной работы на предприятиях. Приведен ряд конкретных рекомендаций. Д. Т.

66458. **Расчетные задачи по химии с производственным содержанием для 7-го класса. Зайковский И. И.**, Уч. зап. Чкаловский гос. пед. ин-т, 1957, вып. 10, 283—296

Методическая статья (подбор, составление, решение).

66459. **Содержание лабораторных работ по химии в общеобразовательной школе. Вурм** (Obsah laboratorních prací (cvičení) v chemii na školách všeobecně vzdělávacích. Vurm Vladimír), Přírod. vědy škole, 1957, 7, № 6, 510—513 (чешск.)

Методич. и организационные рекомендации. А. Б.

66460. **Изготовление прибора для определения процентного содержания кислорода в воздухе. Ганина С. П., Гудимова Н. И.**, Сб. студ. работ. Краснодарск. гос. пед. ин-т, 1957, вып. 2, 160—162

Определение основано на применении поглотителя для O_2 (металлич. медь, залитая р-ром NH_4Cl в водном NH_3). Д. Т.

66461. **Осмотическое давление. Раб** (Osmotický tlak. Ráb František), Přírod. vědy škole, 1957, **7**, № 1, 63—64 (чешск.)

Подробное описание двух школьных опытов для демонстрации осмотич. давления (ОД): 1) растворение соли тяжелого металла (напр., $CoCl_2$, $FeCl_3$, $Ni(NO_3)_2$) в р-ре Na_2SiO_3; 2) измерение ОД р-ра сахара. А. Б.

66462 К. **Химия для прогресса. Янг, Петти** (Chemistry for progress. Young Leona Esther, Petty W. M. Englewood Cliffs (N. J.), Prentice — Hall; London, Bailey and Swinfen, 1957, [10], 581 pp., ill., 42 sh. 6 d.) (англ.)

Учебник для полной средней школы. Д. Т.

66463 К. **Пьер Кюри. [Биография]. Кюри М. С очерком о «Лабораторных записных книжках». Жолио-Кюри И.** (Пиер Кюри. [Биография]. Кюри Мария. С проучване върху «Лабораторните тетрадки». Жолио-Кюри Ирен. София, Нац. к-т за защита на мира, 1956, 88 стр., 2 лв.) (болг.)

См. также РЖФиз, 1956, 33566; РЖХим, 1958, 31333.

66464 К. **Энциклопедия технической химии (Ульман). 3-е, заново составл. издание. Ред. Фёрст. Том 9. Isocyanate — Kohlenstoff.** (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 3. völlig neu gestalt. Aufl. Hrsg. Foerst Wilhelm. Bd. 9. Isocyanate bis Kohlenstoff. München — Berlin, Urban & Schwarzenberg, 1957, XII, 812 S., 128.— DM) (нем.)

66465 К. **Энциклопедия технической химии (Ульман). 3-е, заново составл. издание. Ред. Фёрст. Предметный указатель к томам 3—8.** (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 3. völlig neu gestalt. Aufl. Hrsg. Foerst **Wilhelm**. Sachregister für die Bände 3—8. München — Berlin, Urban & Schwarzenberg, 1957, 102 S.) (нем.)

66466 К. **Справочник по химии. Для учителей средней школы. Изд. 4-е, испр. и доп. Сост. Коржев П. П.** М., Учпедгиз, 1958, 424 стр., илл., 9 р. 55 к.

66467 К. **Химическая переработка углеводов, жиров и белков в промышленности. Пособие для учителей. Угрюмов П. Г.** М., Учпедгиз, 1958, 253 стр., илл., 5 р. 10 к.

66468 К. **Лабораторный практикум по неорганической химии. Изд. 2-е, перераб. Ред. Вальтер** (Laboratórne cvičenia v anorganickej chémii. 2. preprac. vyd. Red. Valter Zd. Bratislava, SVTL, 1956, 179 s., il., 8,73 Kčs.) (словацк.)

66469 К. **Аналитическая химия для высших педагогических училищ. Часть 1. Бром** (Analytická chemie pro Vyšší pedagogické školy. Část 1. Analysa kvalitativní. Brom František. Praha, SPN, 1957, 125 s., il., 5,45 Kčs.) (чешск.)

66470 К. **Практические занятия по биохимии. Учебное пособие для сельскохозяйственных, ветеринарных и зоотехнических вузов. Збарский Б. И., Збарский И. Б., Солнцев А. И. Перев. с русск.** (Praktická cvičení z biochemie. Učební pomůcka pro vys. školy zeměd., veterinární a zootechnické fakulty. Zbarskij B. I., Zbarskij I. B., Solncev A. I. Překl. z rušt. Praha, SZdN, 1956, 264 s., 20,40 Kčs) (чешск.)

См. также: Возникновение жизни 25624Бх. Взаимосвязь содержания и формы в «элементарных» живых частицах 25621Бх. Периодич. система 66493, 66495, 66496. Классификация: весы 67776; высокомолек. соед. 69567. История: стекло, керамика, огнеупоры 68149; произ-во цемента 68234; текстильная химия 69464. Институты: электрохимия 66969; пищ. пром-сть 68966, 69881; целл.-бум. пром-сть 69340. Ассоциации: коррозия 67848; сах. пром-сть 68995. Конференции: рентгеноструктурный анализ 66613; применение сч.-реш. устройств 66613; радиоизотопы 66724, 67258; спектроскопия 67256; аналитич. химия 67256, 67258; промышл. радиохимия 67974; керамика 68150; ядохимикаты 68540; диабет 26575Бх. Подготовка кадров: целл.-бум. пром-сть 69340. Преподавание: периодич. таблица 66495, 66496; получение газа для лабор. горелок 67407. Учебная литература: общая и неорганич. химия 67109; основной органич. синтез 68308; крашение 69528; кожев. произ-во 69560. Справочная литература: хим. оборудование 67752. Патентное дело: нефт. пром-сть 68712. Применение счетно-реш. устройств: рентгеноструктурный анализ 66613; спектральный анализ 67365.

НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ

66471. **Вестник Академии строительства и архитектуры УССР.** Киев, Госстройиздат УССР.

Ежеквартальный журнал; выходит с 1958 г. Подписная плата 8 р. в год. Помещает, в частности, публикации по вопросам произ-ва и применения строительных материалов. (Сокращенное название в РЖ — Вестн. Акад. стр-ва и архитект. УССР). Д. Т.

66472. **Журнал гигиены, эпидемиологии, микробиологии и иммунологии.** Ин-т эпидемиол. и микробиол. Прага.

Ежеквартальный журнал; выходит с 1957 г. (Сокращенное название в РЖ — Ж. эпидемиол., микробиол. и иммунол. (Чехосл.). Д. Т.

66473. **Archivio italiano di patologia e clinica dei tumri (Итальянский журнал патологии и клиники опухолей).** Modena, Soc. tipogr. ed. modenese mucchi (итал.)

Выходит с 1957 г. Подписная плата 10 000 лир в год. (Сокращ. назв. в РЖ — **Arch.** ital. patol. e clin. tumori).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

66474. Феноменологическая теория вязко-эластичных свойств. III. Линейная теория релаксации анизотропных сред. Кестнер (Zur phänomenologischen Theorie der Visko-Elastizität. III. Die lineare Theorie der Relaxation anisotroper Medien. Kästner Siegfried), Kolloid-Z., 1958, **156**, № 2, 142—150 (нем.)

Часть II см. РЖХим, 1958, 45583.

66475 К. Техника физико-химических исследований при высоких давлениях. Изд. 2-е перераб. и доп. Циклис Д. С. М., Госхимиздат, 1958, 301 стр., илл., 10 р. 75 к.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СУБАТОМНОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Редактор *Г. А. Соколик*

66476. Расчет поляризации нейтронов по модели ядра с размытым краем. Немировский П. Э., Елагин Ю. П., Ж. эксперим. и теор. физ., 1957, **32**, № 6, 1583

Приводятся результаты вычисления поляризации нейтронов с энергией 400 *кэв* при рассеянии на сложных ядрах. Расчет производился в рамках оптич. модели с учетом диффузной границы ядра, причем спин-орбитальное взаимодействие предполагалось существующим лишь на поверхности ядра. Автор использовал два значения мнимой части потенциалов и предполагал, что от нуля отличны лишь фазы *s*- и *p*-волны. Оказывается, что рассеяние на легких и тяжелых ядрах можно описать, используя одно и то же значение константы спин-орбитальной связи. С. Дроздов

66477. Полуэмпирическая формула для радиуса ядра. Элтон (A semi-empirical formula for the nuclear radius. Elton L. R. B.), Nucl. Phys., 1958, **5**, № 1, 173—178 (англ.)

Вид распределения протонов и нейтронов в ядре вводится в предположении, что плотность материи в центре ядра не зависит от массового числа A и что распределение протонов и нейтронов одинаково. Плотность протонов выражается ф-лой $\rho(r) = (z_{\rho_0}/A)\{1 + \exp[(r-c)/a\}^{-1}$. В выражении для плотности нейтронов должно быть заменено на $A - Z$. Плотность в центре ρ_0 и ширина переходной области a считаются не зависящими от A. Для легких ядер условие нормировки плотности позволяет определить зависимость расстояния c от A, на котором плотность падает до половины величины в центре. Получена также ф-ла для радиуса $R = [{}^5/_3 Z \int_0^\infty r^2 \rho(r)\, d\tau]^{1/2}$, дающая поправки к обычной зависимости $R \approx A^{1/3}$. Наилучшее согласие с результатами опытов по рассеянию электронов достигается при $a = 0{,}575 \cdot 10^{-13}$ *см* и $b = {}^4/_3 \pi \rho_0)^{1/3} = 1{,}121 \cdot 10^{-13}$ *см*. Опытные и теоретич. значения c и R совпадают для подавляющего числа исследованных ядер в пределах точности эксперимента. И. Ланг

66478. Влияние диффузной границы ядра на рассеяние нейтронов. Грибов В. Н., Ж. эксперим. и теор. физ., 1957, 32, № 4, 647—652 (рез. англ.)

Автор рассматривает рассеяние достаточно медленных нейтронов ($R \Delta R \ll 1$) сферич. ядром с учетом диффузности поверхности ядра. Амплитуда рассеяния задается видом потенциала. Получено отношение средней ширины уровня составного ядра к расстоянию между уровнями. В заключение рассмотрено прохождение через потенциальный барьер, толщина которого мала по сравнению с длиной волны частицы. С. Дроздов

66479. О строении атомных ядер. Бор (Om atomkernernes struktur. Bohr Aage), Fra fys. verden, 1957 (1958), 19, № 4, 145—157 (датск.)

Популярная статья, излагающая последние достижения в области теории атомного ядра, связанные с созданием так называемой коллективной модели ядра (теория деформируемых ядер). Г. С.

66480. Круговая поляризация внутреннего тормозного излучения. Питт (Circular polarization of internal bremsstrahlung. Pytte A.), Rhys. Rev., 1957, **107**, № 6, 1681—1685 (англ.)

Вычислена степень круговой поляризации внутреннего тормозного излучения, сопровождающего β-распад, для разрешенных переходов с учетом несохранения четности. Строятся графики зависимости поляризации от энергии γ-квантов для ядер S^{35} и P^{32}. Для случая сохранения произведения четности на операцию зарядного сопряжения (комбинированная четность) вычислены поправки к поляризации.

Резюме автора

66481. Радиоактивный изотоп K^{37}. Сан, Райт (Radionuclide K^{37}. Sun C. R., Wright Byron T.), Phys. Rev., 1958, 109, № 1, 109—112 (англ.)

K^{37} получается при р-ции $Ca^{40}(p, \alpha) K^{37}$. Использованы протоны с E 12,8 *Мэв*. $T_{1/2}$ найден равным $1{,}2 \pm 0{,}12$ *сек*. С помощью двухканального магнитного спектрометра найдена конечная энергия β-спектра E_β $5{,}10 \pm 0{,}07$ *Мэв*. Результаты наблюдений согласуются с данными оболочечной модели. Разница кулоновских энергий K^{37} и Ar^{37}, полученная из конечной энергии β-спектра, согласуется с результатами Пизли (РЖФиз, 1955, 21323) для легких ядер, заданными ф-лой $\Delta E = a(Z + ({}^1/_2)\ A^{1/3}) + b$, где Z — номер ядра, порожденного при β-распаде; результаты хорошо согласуются с $a = 1{,}46$ *Мэв* и $b = -1{,}11$ *Мэв*, причем $a = 1{,}46$ *Мэв* связан с значением радиуса потенциальной ямы $R = 1{,}18\, A^{1/3} \cdot 10^{-13}$ *см*. Резюме авторов

66482. Изучение редкоземельных α-активных изотопов. Тот, Расмуссен (Studies of rare earth alpha emitters. Toth Kenneth S., Rasmussen John O.), Phys. Rev., 1958, **109**, № 1, 121—125 (англ.)

В опытах по бомбардировке окисей редкоземельных элементов α-частицами от берклиевского 60-дюймового циклотрона идентифицированы 2 новых активных изотопа: Dy^{153} с $T_{1/2}$ 5 час. и Dy^{154} с $T_{1/2}$ 13 час. Идентифицированы массы двух других α-излучателей: Dy^{152} с $T_{1/2}$ 2,3 часа и Tb^{151} с $T_{1/2}$ 19 час. Новый изотоп, распадающийся путем электронного захвата с $T_{1/2}$ 10 час., отождествлен с Dy^{155}. Получены данные, указывающие на существование еще одного изотопа, Dy^{149} с $T_{1/2}$ 8 мин., образующегося при бомбардировке Pr ионами N^{14}. Резюме авторов

66483. Деление Ra^{226} под действием нейтронов.Ноблс, Личман (Neutron-induced fission of Ra^{226}. Nobles R. A., Leachman R. B.), Nucl. Phys., 1958, **5**, № 1, 211—217 (англ.)

Изучалось энергетич. определение отдельных продуктов деления Ra^{226} под действием нейтронов с E от 4 до 21 *Мэв*. При E_n 4 *Мэв* распределение имеет двойной максимум, при E 8 *Мэв* — неодинаковые двойные максимумы, а при E 10 *Мэв* — одиночный максимум.

Сечение деления растет от 0,5 *мбарн* при E_n 2 *Мэв* до 37 *мбарн* при E_n 23 *Мэв*. Резюме авторов

66484. **О состояниях 8,06 и 8,70 *Мэв* ядра N^{14}.** Брауд, Грин, Сингх, Уилмотт (On the 8.06 and 8.70 Mev states in ^{14}N. Broude C., Gleen L. L., Singh J. J., Willmott J. C.), Philos. Mag., 1957, 2, № 20, 1006—1010 (англ.)

Измерялись энергии интенсивности γ-лучей, сопровождающих распад возбуждённого состояния (8,70 *Мэв*) ядра N^{14}, и угловое распределение γ-излучения с уровня 8,06 *Мэв* в основное состояние. Возбужденные состояния получены при облучении обогащенной мишени из C^{13} протонами нескольких энергий от 0,5 до 1,0 *Мэв*. Из рассмотрения схемы уровней и вероятностей γ-переходов авторы нашли, что уровни ядра N^{14} с E 5,1 и 5,69 *Мэв* имеют спин 1 и положительную четность. Угловое распределение γ-излучения с уровня 8,06 *Мэв* изучалось при нескольких энергиях бомбардирующих протонов. О. Брилль

66485. **Корреляция соотношения между испусканием нейтронов и делением.** Хёйзенга (Correlation of the competition between neutron emission and fission. Huizenga J. R.), Phys. Rev., 1958, 109, № 2, 484—486 (англ.)

Для взаимодействия тяжелых ядер с нейтронами с E 3 *Мэв* рассматривается отношение сечения деления к полному сечению в зависимости от параметра Z^2 (из приведенного в статье графика видно, что это отношение возрастает приблизительно линейно с ростом величины Z^2/A). Приведена схема уровней Na^{23}, на которой указаны наблюдаемые γ-переходы. В. Лебедев

66486. **γγ-Угловая корреляция в реакции $N^{14}(p,\gamma)O^{15}$.** Городецкий, Гальман, Круасьо (Corrélation angulaire (γ,γ) dans la réaction ^{14}N(p,γ)^{15}O. Gorodetzky S., Gallmann A., Croissiaux M.), J. phys. et radium, 1958, 19, № 1, 16—17 (франц.; рез. англ.)

Спин уровня с E 5,27 *Мэв* ядра O^{15} определен из измерения угловой корреляции γ-квантов с E 3,07 и 5,27 *Мэв*, испускаемых при р-ции $N^{14}(p,\gamma)O^{15}$. Угловая корреляция измерялась люминесцентным спектрометром. Сравнение эксперим. кривых с теоретическими показывает, что наиболее вероятные значения спина уровня 5,27 *Мэв* ядра O^{15} равны $^3/_2$ или $^5/_2+$. Приведена схема уровней каскада с E 0,527 и 8,34 *Мэв*. Н. Делягин

66487. **Попытка наблюдать α-линию Лаймана в атомном спектре позитрония.** Брок, Стрейб (Attempt to detect the Lyman α line of the positronium atomic spectrum. Brock R. L., Streib J. F.), Phys. Rev., 1958, 109, № 2, 399 (англ.)

Описана безуспешная попытка наблюдать α-линию Лаймана 2430 A для атома позитрония. Конструкция источника основана на предположении, что медленный позитрон на поверхности металла будет захватывать электрон, образуя возбужденный атом позитрония, который сможет покинуть металл и излучить. Предполагается, что энергия позитрония убывает до $\sim$5 *эв* при прохождении через твердое тело. Резюме авторов

См. также: Ядерная аппаратура 67357, 67361, 67382. Радиоактивные изотопы 66729, 66740, 66742

АТОМ

Редактор *Н. М. Яшин*

66488. **Метод Хартри — Фока в случае систем неортогональных одноэлектронных волновых функций.** Сепфалуши (Die Hartree — Focksche Methode im Falle eines nichtorthogonalen Einelektronwellenfunktionen-Systems. Szépfalusy P.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1956, 6, № 2, 273—292 (нем.; рез. русск.)

Устанавливаются ур-ния самосогласованного поля Хартри — Фока для атома в том случае, когда волновые функции электрона $\psi_i(q)$ являются нормированными, но не ортогональными (q обозначает координаты и спин электрона). $\psi_i(q)$ рассматриваются как компоненты вектора $\Psi = (\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n)$ в пространстве n-измерений. Несингулярная матрица C преобразует вектор Ψ в другой вектор $\Psi^0 = C\Psi$, компоненты которого $\psi_i^0(q)$ теперь ортонормируются. Для системы $\psi_i^0(q)$ получаются обычные ур-ния Фока самосогласованного поля. Рассматривается вопрос, каким образом можно, проведя обратное преобразование $\Psi = C^0\Psi^0$, где C^0 — матрица, обратная C, получить ур-ния самосогласованного поля для $\psi_i(q)$. Вычисления показывают, что при обратном преобразовании обычный гамильтониан ур-ний самосогласованного поля необходимо заменить на следующий: $H_i^F + {}^1/_2 m \times \times (P_{r_i}^{02} - P_{r_i}^2)$ (1), где $H_i^F = H_{0i} + U + A$, причем $H_{0i} = (-\hbar^2/2m)\nabla_i^2 + ze^2/z_i$, U и A — операторы кулоновской и обменной энергии электронов, записанные для функции $\psi(q)$, а $P_{r_i}^0$ и P_{r_i} в квазиклассич. приближении имеют смысл радиальных составляющих импульса для ортогональных и неортогональных состояний соответственно. Система ур-ний для определения $\psi_i(q)$ с гамильтонианом (1) решает поставленную автором задачу. Л. Р.

66489. **Отталкивающий потенциал в *S*-состояниях атомов.** Баккингем (The repulsive interaction of atoms in S states. Buckingham R. A.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 4, 453—459 (англ.)

Автор предлагает следующий вид отталкивающего потенциала в атомах: $V(R) = (Z_1Z_2/R)P(R)\exp(-aR)$, где $P(R)$ — полином 4-й степени. Вычисление параметров на основе эксперим. данных для потенциала пар H + H, H + He, He + He и сравнение с данными по рассеянию показывает, что предложенный потенциал дает хорошие результаты. Он, в частности, согласуется с имеющимися расчетами потенциалов в узких интервалах R. Вопрос о применимости предложенного потенциала для многоэлектронных атомов остается открытым. Автор считает, что этот вопрос может быть отчасти решен непосредственным использованием этого вида потенциала при обработке данных по рассеянию. А. Зимин

66490. **Основное состояние двухэлектронных атомов. Поправки к результатам.** Хюллерос, Мидтдаль (Ground-state energy of two-electron atoms. Corrective results. Hylleraas Egil A, Midtdal John), Phys. Rev., 1958, 109, № 3, 1013—1014 (англ.)

Авторы сообщают, что в их предыдущую работу (РЖХим, 1957, 53863), посвященную вычислению энергии основного состояния двухэлектронных атомов, вкралась небольшая ошибка, вследствие чего результаты с использованием вариационной функции от 24 параметров, содержащей логарифмич. член, имели кажущееся преимущество перед результатами Киношита с вариационной функцией от 39 параметров (РЖХим, 1958, 6865). На самом деле основной терм, который получается с вариационной функцией авторов, лежит на 0,2 *см*$^{-1}$ выше, чем у Киношита. В. Батыгин

66491. **Рассеяние ионов на атомах.** Фирсов О. Б., Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, 34, № 2, 447—452 (рез. англ.)

Рассматриваются столкновения с энергиями, существенно превышающими потенциал ионизации атомов

(~1 *Мэв* и выше), когда заметное рассеяние наблюдается при значительном перекрытии электронных оболочек атомов. Поскольку в этом случае рассеивающий потенциал для любых пар сталкивающихся атомов может быть определен на основе статистич. модели, автор пользуется потенциалом взаимодействия атомов, полученным путем статистич. рассмотрения электронов атомов. Вычислен прицельный параметр в зависимости от энергии относительного движения и угла рассеяния, а также диффузионное сечение рассеяния при атомных столкновениях. Потенциал взаимодействия, соответствующий рассчетам, близок к $\sim 1/r^2$, что несколько отличается от экспериментально наблюдаемой зависимости. В. Цукерман

66492. **Рассеяние фотонов большой энергии в уране на малых углах. Моффатт, Стрингфеллоу** (The small angle scattering of high energy photons in uranium. Moffatt J., Stringfellow M. W.), Philos. Mag., 1958, 3, № 29, 540—542 (англ.)

Измерялось дифференциальное поперечное сечение рассеяния фотонов с энергией 90 *Мэв* в уране на углах 1,2—4,5 мрадиан. Работа проводилась на оксфордском синхротроне. Кратко описаны условия эксперимента. Полученные результаты представлены в виде графика. Обсуждая влияние различных процессов рассеяния фотонов, авторы приходят к выводу, что наблюдаемые на опыте величины поперечного сечения обусловлены в основном потенциальным рассеянием фотонов в кулоновском поле ядер (рассеяние Дельбрюка). Сравнение с теоретич. вычислениями дает удовлетворительное согласие. Авторы считают полученные результаты эксперим. доказательством существования рассеяния Дельбрюка. В. Белянин

66493. **Об уравнении длины химических периодов. Марсон** (Sulla equazione delle lunghezze dei periodi chimici. Marson L. M.), Chimica, 1957, 33, № 4, 166 (итал.)

Приближенным расчетом доказывается эквивалентность ф-л для длины периодов периодической системы элементов, выведенных в двух работах (РЖХим, 1957, 7119 и 50384). В. Антоненко

66494. **Квантовый дефект спектральных термов и заполнение *l*-подгрупп в ряду щелочных элементов. Клечковский В. М.**, Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1956, вып. 22, 363—371

66495. **Новая таблица периодической системы с электроотрицательностями. Сандерсон** (A new periodic chart, with electronegativities. Sanderson R. T.), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 9, 443—445 (англ.)

66496. **Улучшенная таблица периодической системы элементов. Лю Шао-чи**, Хуасюэ тунбао, 1957, № 7, 9—13 (кит.)

66497. **Спектральные контуры и причины расширения нескольких линий высокой монохроматичности Hg^{198}. Терьен, Амон, Масуи** (Profil spectral et causes d'élargissement de quelques radiations hautement monochromatiques du mercure 198. Terrien Jean, Hamon Jean, Masui Toshiro), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 10, 926—929 (франц.)

В метрологич. целях изучены линии Hg^{198} 5461, 5791 и 5770 A, полученные возбуждением частотой 300 *Мгц* в безэлектродной трубке, содержащей ~ 2 *мг* Hg^{198} и Ar при давл. 1 *мм* рт. ст. и т-ре 2° (охлаждение водой при ~0° C). Подтверждена симметрия спектральных контуров и хорошее соответствие допплеровской форме, по крайней мере в средней части линии. Выяснено, что повышение давления Ar ведет к аномальному расширению линий. Из линий Hg для эталона длины волны предпочтительна зеленая. Ее самопоглощение пренебрежимо мало для охлаждаемой лампы (точность опыта позволяет определить ось симметрии профиля линии с ошибкой меньшей $\pm 0{,}0002$ *см*$^{-1}$, а среднюю длину волны с относительной ошибкой $\pm 10^{-8}$ при разностях хода 125 и 360 *мм*). Kr^{86} более выгоден в качестве эталона длины по сравнению с линиями Hg^{198}. В. Антоненко

66498. **Влияние газа, находящегося в области разряда, на ширину линий. Беседеш, Шентаг** (Einfluß des Entladungsgases auf die Linienbreite. Beszedes S. G., Schöntag A.), Z. wiss. Photogr., 1957, 52, № 4—6, 75—78 (нем.)

При исследовании спектра конденсированного искрового разряда между Pb-электродами и электродами из Zn с примесью (3%) Pb обнаружено, что полуширина линий Pb I 2833,07 и 2302,00 A в атмосфере Ar равна соответственно 0,34 и 0,33 A, а в атмосфере воздуха 0,53 и 0,59 A. Уширение линий в воздухе рассматривается в связи с хим. сродством Pb к O и N. Абс. чувствительность анализа Pb в искровом разряде при замене воздуха на Ar повышается. А. Столов

66499. **Об излучении скользящей искры в вакууме в зависимости от электрических параметров цепи разрядного тока. Баллоффе, Роман** (Sur l'émission de l'étincelle glissante dans le vide en fonction des paramètres électriques du circuit de décharge. Balloffet Germaine, Romand Jacques), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 5, 733—736 (франц.)

Фотографическим методом исследовалось изменение непрерывного и линейчатого спектров в скользящей искре в вакууме в области 1500—1800 A в зависимости от энергии разряда. М. Одинцов

66500. **Спектроскопические исследования мощного импульсного разряда в водороде. II. Лукьянов С. Ю., Синицын В. И.**, Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, 34, № 4, 849—855 (рез. англ.)

Методом зеркальной развертки исследовались спектральные свойства излучения водородной плазмы газового разряда низкого давления при токах до 500 *ка*. Использованный метод позволяет изучать поведение спектра разряда в видимой области во времени. В момент сжатия плазменного шнура наблюдается вспышка сплошного спектра. Результаты, полученные из экспериментов с добавками азота и гелия, позволяют сделать выводы о высокой электронной т-ре плазмы в эти моменты времени. По расширению линии H_α произведена оценка конц-ии заряженных частиц. Часть I см. РЖХим, 1957, 50873. Резюме авторов

66501. **Штарк-эффект водорода при малых напряженностях поля. Ротер** (Der Starkeffekt des Wasserstoffs bei kleinen Feldsstärken. Rother H.), Ann. Phys., 1956, 17, № 4—5, 185—198 (нем.)

При процессах опрокидывания во вращающемся электрич. поле спектральным методом изучено штарковское расщепление при полях < 5000 *в см*$^{-1}$. Квадратичное исчезновение расщепления в этой области, установленное ранее (Steubing W., Junge W., Ann. Phys., 1950, 5, 108) прямыми измерениями, не подтверждено. Для линии H_γ уже при полях 1500 *в см*$^{-1}$ расщепление достигает значений, согласующихся с выводами теории. Резюме автора

66502. ***K*-спектры Оже. Асаад, Берхоп** (The K Auger spectrum. Asaad W. N., Burhop E. H. S.), Proc. Phys. Soc., 1958, 71, № 3, 369—382 (англ.)

Вычисляются интенсивности и положение линий $K-LL$ и $K-LM$ спектров Оже по промежуточной связи в нерелятивистском приближении. Электроны в незаполненных *L*- и *M*-оболочках рассматриваются движущимися в эффективном центральном поле. Параметры экранирования вычисляются по Слейтеру, причем в спектрах $K-LM$ заряд определяется как

среднее для оболочек L и M. По сравнению с расчетами, произведенными по $j-j$- или $L-S$-связи с учетом релятивистских поправок, положение линий и относительные интенсивности в этом случае значительно лучше согласуются с эксперим. данными. Наибольший эффект промежуточной связи относится к $Z \approx 30$—40, где появляются дополнительные линии (9 вместо 6 по jj и ls). В большинстве случаев расхождение между расчетами по промежуточной связи и эксперим. данными можно отнести за счет неучтенных релятивистских поправок. Наиболее сильное расхождение получается для относительных интенсивностей линий $K-L_2L_3(^1D_2)$ и $K-L_1L_1(^1S_0)$, причем это расхождение увеличивается, если учесть взаимодействие конфигураций или вычислить амплитуды по волновым функциям самосогласованного поля. Учет вычисленных ранее релятивистских поправок для относительных интенсивностей $K-L_1L_2$, $K-L_1L_3$, $K-L_1L_2$ дает все же в 4 раза завышенную величину. Значительно худшее согласие имеет место для $K-LM$-спектров. В согласии находится, однако, тот факт, что переходы, включающие уровни $M_{4,5}$, являются слабыми, а наиболее сильными являются линии $K-L_3M_{2,3}$ и $K-L_2M_1$. А. Зимин

66503. **Ядерные магнитные моменты Sr^{87} и Mg^{25}. Кучеряев А. Г., Сженов Ю. К., Гогичайшвили Ш. М., Леонтьева И. Н., Васильев Л. В.**, Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, 34, № 3, 774—775

Методом магнитного резонанса в мол. пучках (пучок из атомов Sr) измерено гиромагнитное отношение ядра g (Sr^{87}). Значение g определялось из соотношения $g = 1{,}3122 \cdot 10^{-3}\ f_p/H_p$, где f_p — резонансная частота осциллирующего поля, H_p — напряженность постоянного магнитного поля. Среднее из 26 измерений дает g (Sr^{87}) $= 0{,}2423 \pm 0{,}0003$. С учетом поправки на диамагнетизм магнитный момент ядра Sr^{87} μ (Sr^{87}) $= 1{,}0939 \pm 0{,}0014$ μ(яд.). Никаких данных относительно Mg^{25} в статье не приведено. Н. Яшин

66504. **Магнитные дипольные и электрические квадрупольные моменты диспрозия (Dy^{161} и Dy^{163}). Парк** (The magnetic dipole and electric quadrupole moments of dysprosium 161 and 163. Park J. G.), Proc. Roy. Soc., 1958, **A245**, № 1240, 118—127 (англ.)

Методом парамагнитного резонанса при т-ре образцов 4,2° К определены магнитные μ и квадрупольные Q моменты ядер Dy^{161} и Dy^{163}. Спектр Dy^{3+} наблюдался в магнитно разведенных кристаллах ацетата диспрозия (I) и двойного нитрата магния диспрозия (II). Из измерений, проделанных с кристаллами I, получено, что $|\mu^{163}/\mu^{161}| = 1{,}41 \pm 0{,}02$; из измерений с кристаллами II $-\mu^{163}/\mu^{161} = -1{,}390 \pm 0{,}020$ и $Q^{163}/Q^{161} = +1{,}18 \pm 0{,}15$. Используя для $< r-3 >$ величину, данную ранее (РЖХим, 1956, 67603), из спектра соединения I определено $\mu^{161} = -0{,}38 \pm 0{,}05$ и $\mu^{163} = +0{,}53 \pm 0{,}06$, а из спектра соединения II $-\mu^{161} = -0{,}37 \pm 0{,}04$ и $\mu^{163} = +0{,}51 \pm 0{,}05$. Величина квадрупольного момента вычислялась по ф-ле, приведенной ранее (РЖХим, 1955, 9039); $Q^{161} = +1{,}1_3 \pm 0{,}4$ и $Q^{163} = +1{,}3_5 \pm 0{,}4$. Полученные результаты обсуждены с точки зрения модели ядерных оболочек. Н. Яшин

66505 Д. **Измерение сил осцилляторов в спектрах некоторых атомов. Островский Ю. И.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., ЛГУ, Л., 1958

См. также: Расчет многоэлектронных систем 66508, 66524, 66526, 66531. Ат. спектры 66550

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редакторы *Д. А. Бочвар, А. А. Мальцев, Т. К. Ребане*

66506. **Одноцентровая волновая функция для молекулы водорода. Джой, Парр** (A one-center wave function for the hydrogen molecule. Hubert W., Parr Robert G.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 448—453 (англ.)

Вариационным методом рассчитана одноцентровая волновая функция молекулы H_2, содержащая 7 линейных вариационных параметров и 24 нелинейных вариационных параметра (эффективные главные квантовые числа и заряды различных слейтеровских s-, p-, d-, f- и g-функций, отнесенных к центру молекулы). Расчет производился на электронной счетной машине. Рассчитанная энергия связи E равна 4,32 *эв* (эксперим. значение 4,75 *эв*). С учетом десяти линейных вариационных параметров найдена $E = 4{,}34$ *эв*. Встречающиеся интегралы сводятся к Г-функции, неполной Г-функции и неполной B-функции. Метод одноцентровой волновой функции может быть с успехом применен к высокосимметричным сложным молекулам, напр. метану. Е. Никитин

66507. **Новый расчет основного состояния молекулы водорода. Коккель** (Eine weitere Berechnung des Grundzustands des Wasserstoffmoleküls. Kockel Bernhard), Z. Naturforsch., 1956, 11a, № 9, 736—751 (нем.)

Вариационным методом с использованием волновой функции с пятью константами рассчитано основное состояние молекулы H_2. Определена энергия связи как функция расстояния R между ядрами в области $1 \leqslant R \leqslant 2$ (в радиусах первой боровской орбиты). Максим. связь соответствует $R = 1{,}42$ и равна $4{,}26_5$ *эв*. Резюме автора

66508. **Энергия взаимодействия и перенос заряда между атомами и ионами гелия. Моисевич** (Interaction energy and charge exchange between helium atoms and ions. Moiseiwitsch B. L.), Proc. Phys. Soc., 1956, A69, № 9, 653—658 (англ.)

Вычисляется энергия взаимодействия He и He+ в мол. состояниях $^2\Sigma_g$ и $^2\Sigma_u$ в случае расстояний между ядрами 0,5—10 a_0. Для вычислений использовались 3 типа простейших водородоподобных волновых функций He, отличающихся выбором эффективного заряда: 1) $Z_1 = Z_2 = 2$; 2) $Z_1 = Z_2 = 1{,}6875$; 3) $Z_1 = 2{,}19$; $Z_2 = 1{,}18$. Им соответствуют энергии диссоциации 3,1, 2,0, 1,5 *эв* и равновесные расстояния 2,1, 2,2, 2,5 a_0. Полученные функции взаимодействия E(R) использовались для вычисления сечения перезарядки He и He+ (для энергий H+ 10^{-1}—10^5 *эв*). Результаты вычислений сопоставляются с эксперим. данными. Л. В.

66509. **Энергия взаимодействия и сечения рассеяния иона H− в гелии. Мейсон, Вандерслайс** (Interaction energy and scattering cross sections of H− ione in helium. Mason Edward A., Vanderslice Joseph T.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 253—257 (англ.)

Измерена зависимость сечения S рассеяния H− в He от энергии W в интервале 0—150 *эв*: $S^{1/2} = -2{,}078 \lg W + 4{,}927$ (S — в A^2). Приближенный теоретич. расчет взаимодействия H− с He с учетом обмена в 1-м приближении, а также индукционного и дисперсионного взаимодействия показывает, что при $R > 16\ a_0/(z_1 + z_2)$ взаимодействие носит характер отталкивания (z_1 и z_2 — эффективные заряды ядер H− и He, которые принимались равными 11/16 и 27/16). Вычисленный из зависимости S от W эксперим. потенциал отталкивания H− ↔ He равен $\varphi = 18{,}1$ exp·

$(-R/0{,}491)$ *эв*, $0{,}77 \leqslant R \leqslant 2{,}0$ А. Потенциальные кривые взаимодействия He↔H, известные из экспериментов по рассеянию H↔He, и He↔H^-, пересекаются при $R_0 = 0{,}8$ А, причем при $R > R_0$ более устойчиво состояние H^-—He. Это дает возможность вычислить сечение р-ции $H^- + He \rightarrow H + He + e$ в зависимости от энергии W. Вычисленные и эксперим. сечения находятся в удовлетворительном согласии и при $W = 100$ *эв* равны ~ 2 A^2. Е. Никитин

66510. Квантовая механика комплекса H_3. Кимбалл, Трулио (Quantum mechanics of the H_3 complex. Kimball George E., Trulio John G.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 493—497 (англ.)

Рассчитана волновая функция, энергия связи и равновесная конфигурация симметричного линейного комплекса H_3 в основном состоянии $^2\Sigma^+_u$. МО строились из пяти 1*s*-орбит, эффективный заряд и положение центра которых являлись вариационными параметрами. Волновая функция представлялась в виде линейной комбинации 20 конфигураций, коэф. которой также являлись вариационными параметрами. Все встречающиеся интегралы однотипны и вычислялись на электронной счетной машине. Рассчитанная энергия связи (по отношению к распаду на 3 атома водорода) 72,4 *ккал/моль*, эксперим. 103 *ккал/моль*. Делается вывод, что изложенный метод расчета недостаточно эффективен в мол. проблемах. Е. Никитин

66511. Теория разделенных электронных пар. Паркс, Парр (Theory of separated electron pairs. Parks Joe M., Parr Robert G.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 335—345 (англ.)

Предложена теория разделенных электронных пар, исходящая из предположения, что полная волновая функция (ВФ) молекулы может быть записана в виде антисимметричного произведения двух электронных ВФ отдельных связей Λ, каждая из которых выражается линейной комбинацией однодетерминантных ВФ. Предполагается, что однодетерминантные ВФ различных связей не комбинируют друг с другом, что обеспечивает ортогональность разных Λ. Двухэлектронные ВФ Λ находятся либо решением задачи самосогласованного поля с учетом всех электронов молекулы, либо строятся из одноэлектронных функций (методом ЛКАО — МО с учетом взаимодействия конфигураций или методом валентных схем с учетом ионных структур). Если в расчетах использовать приближение Малликена $2ab = S(a^2 + b^2)$ (a и b — АО, S — интеграл их перекрывания), то выражения для полной энергии значительно упрощаются. Энергия отдельной связи определяется в основном только параметром полярности связи Q, зависящим от относительной электроотрицательности атомов. Полная энергия молекулы складывается из энергий отдельных связей. Последние, однако, не являются независимыми друг от друга вследствие обменного взаимодействия между связями. Е. Никитин

66512. Преобразование метода валентных схем в метод одноэлектронных молекулярных орбит. 2. (Приближенный расчет молекулы бензола). Такэкиё, Буссэйрон кэнкю, 1956, № 100, 109—115 (японск.)

Обсуждается связь многоэлектронного метода валентных схем с простейшим методом одноэлектронных МО. На примере молекулы бензола рассмотрен вклад 65 различных структур в полную волновую функцию основного состояния. Е. Никитин

66513. Адиабатические вторые производные энергии в квантовой механике. Браун (Adiabatic second-order energy derivatives in quantum mechanics. Brown W. Byers), Proc. Cambridge Philos. Soc., 1958, 54, № 2, 251—257 (англ.)

Дан вывод ф-лы и рассмотрены приложения второй производной от энергии n-го стационарного состояния квантовомеханич. системы E_n по параметрам λ и λ', входящим в гамильтониан. В том случае, когда λ и λ' равны межъядерным расстояниям в молекуле, величина $\partial^2 E_n / \partial\lambda\partial\lambda'$ дает динамич. матрицу малых колебаний. Часть этой матрицы соответствует виртуальным возбуждениям электронных состояний. Если λ и λ' характеризуют размеры замкнутой системы частиц, то $\partial^2 E_n / \partial\lambda\partial\lambda'$ соответствует адиабатич. упругости. Положительный (отрицательный) знак этого члена соответствует механически устойчивому (неустойчивому) состоянию системы. Е. Никитин

66514. Метод многоугольников — графический способ для исследования определителей. Приложения к проблемам теоретической химии. Самюэль (Méthode des polygones, procédé d'étude graphique des déterminants. Applications aux problèmes de chimie théorique. Samuel Isaac), Cahiers phys., 1957, № 88, p. 441—448 (франц.)

Излагается метод многоугольников (ММ), предназначенный для представления векового ур-ния в виде многочлена. Каждому диагональному элементу вековой матрицы a_{ii} ставится в соответствие точка плоскости. Недиагональному элементу a_{ij} ставится в соответствие отрезок прямой, соединяющий точки с индексами i и j. Подробно разбираются примеры представления вековых определителей, которые возникают при расчете молекул бензола и бензфульвена методом МО в π-электронном приближении при пренебрежении интегралами перекрывания. С помощью ММ рассматривается вопрос о соотношениях между вековыми ур-ниями, элементы которых мало отличаются друг от друга. Прием иллюстрируется на примере перехода от векового ур-ния молекулы нафталина к вековым ур-ниям родственных ей молекул, содержащих гетероатомы. Исследуются производные от корней векового ур-ния по параметрам и дается их геометрич. интерпретация на языке ММ. Метод иллюстрируется на примере вычисления зарядов на атомах и индексов связей для кумарина и 8-оксикумарина. И. Станкевич

66515. Связь в некоторых двухатомных молекулах. Линнетт (Binding in some diatomic molecules. Linnett J. W.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 275—287 (англ.)

Для молекул N_2, C_2, N_2^+, O_2, O_2^+, CN, CO, CO^+ и NO проведено сравнение значений отношений r_e^i/r_1, r_e^i/r_2, k_e^i/k_1 и k_e^i/k_2 в различных электронных состояниях (r_e^i и k_e^i — соответственно равновесное межатомное расстояние и силовая постоянная i-го электронного состояния, r_1 и k_1 — значения соответствующих величин для одинарной связи X—X, r_2 и k_2 — для двойной). Найдено, что относительная длина связи и ее относительная силовая постоянная при заданном числе σ-электронов связи монотонно меняются с общим числом связывающих электронов, причем отношения $r_e^i/r_{1,2}$ уменьшаются, а отношения $k_e^i/k_{1,2}$ растут. Точки, соответствующие состояниям с разным числом σ-электронов связи, ложатся на разные кривые. При этом с увеличением числа σ-электронов кривые $r_e^i/r_{1,2}$ смещаются параллельно вверх, а кривые $k_e^i/k_{1,2}$, напротив, вниз. Против ожидания, межатомные расстояния молекул АВ больше средних значений межатомных расстояний молекул АА и ВВ, а силовые постоянные меньше. Отмеченные факты противоречат общепринятым представлениям о том, что связи σ-электронов по сравнению с π-электронами прочнее. Для интерпретации расчетных данных автор привлекает метод с использованием одновременно АО и МО. Принимается, что σ_1- и σ_2-электроны очень мало влияют на прочность связи, поскольку они расположены главным образом вне

области связи. Для каждого состояния 2-атомной молекулы устанавливается число электронов атомов, принимающих участие в образовании связи, и их спины, откуда определяется общее число электронов в области связи. В качестве МО используются так называемые эквивалентные орбиты Леннард-Джонса. Пользуясь изложенным методом, автор устанавливает электронные структуры различных энергетич. состояний изученных молекул, а также дает объяснение устойчивости молекулы NO и других молекул с нечетным числом электронов. В. Алексанян

66516. **Интерпретация полос поглощения в электронном спектре, соответствующих низшим частотам, у неорганических молекул типа $XO_y^{z(-)}$ как переходов $n \to \pi^*$. Мак-Глинн, Каша** (Interpretation of the lowest frequency electronic absorption bands of inorganic molecules of type $XO_y^{z(-)}$ as $n \to \pi$ transitions. McGlynn Sean P., Kasha Michael), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 481-482 (англ.)

Теоретически исследованы низшие электронные переходы простых молекул типа $XO_y^{z(-)}$, где X — атом неметалла или переходного металла, $y = 1, 2, 3, 4$, $z = 0, 1, 2, 3$. Групповые орбиты для атомов O записаны в форме ЛКАО, соответствующих точечной группе молекулы. Полные МО составлялись из групповых орбит для атомов O и АО центрального атома. При этом применялись критерий максимума перекрывания волновых функций и правило непересечения. Использовано одноконфигурационное приближение состояний. Определены симметрии и относительные уровни энергии для различных мол. состояний. Результаты, сопоставленные с эксперим. данными по интенсивностям, представлены в таблице. Д. Б.

66517. **π — σ-взаимодействие в модели свободного электрона. I. Теория. Ольшевский** (Pi-sigma interaction in the free-electron model. I. Theory. Olszewski S.), Acta phys. polon., 1957, **16**, № 5, 369—379 (англ.; рез. русск.)

По методу работы Никитина и Эль-Комосса (РЖХим, 1955, 1685) рассматривается трехмерная металлич. модель для линейных молекул с сопряженными связями. π- и σ-электроны рассматриваются как электронный газ в цилиндрич. трубке вдоль оси молекулы. Волновые функции σ-электронов имеют на оси молекулы пучность, а волновые функции π-электронов — узел. Шестикратные интегралы взаимодействия π- и σ-электронов сведены к простым, удобным для численного интегрирования. Показано, что при уменьшении толщины трубки эти интегралы не сводятся к расходящимся интегралам для одномерного электростатич. взаимодействия. Е. Никитин

66518. **Потенциалы ионизации и сила оснований гетероциклов, содержащих несколько атомов азота. Накадзима, Пульман** (Potentiel d'ionisation et force basique des hétérocycles polyazotés. Nakajima Takeshi, Pullman Alberte), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 7, 1047—1050 (франц.)

Полуэмпирич. методом самосогласованных МО Паризера, Парра и Попла вычислены потенциалы ионизации (ПИ) электрона из неподеленной пары атома азота (в *эв*): в пиридине 9,74, пиридазине 9,81, пиримидине 9,88, пиразине 10,07, фталазине 9,55, хиназолине 9,55 и 10,86, циннолине 9,74 и 9,81, хиноксалине 10,00, феназине 9,84, птеридине 9,55. Данные для первых четырех в-в хорошо согласуются с опытными значениями ПИ. Обнаружен параллелизм между ПИ и константой основности диазинов. Вычисленный ПИ птеридина объясняет величину pK_a. М. Дяткина

66519. **Электронные спиновые плотности в однозарядных отрицательных и положительных ионах и нечетных радикалах альтернантных углеводородов. Хоэйтинк** (Electron spin densities in alternant hydrocarbon mono-negative and mono-positive ions and in odd alternant hydrocarbon radicals. Hoijtink G. J.), Molec. Phys., 1958, **1**, № 2, 157—162 (англ.; рез. франц., нем.)

Для объяснения сверхтонкой структуры в спектрах парамагнитного резонанса однозарядных ионов (I) и нечетных радикалов (II) альтернантных углеводородов рассчитаны по методу МО с учетом взаимодействия конфигураций (ВК) спиновые плотности неспаренного электрона на протонах. Предсказана тождественность спектров парамагнитного резонанса отрицательных и положительных ионов I. Отношения спиновых плотностей на протонах в неэквивалентных положениях скелета отрицательных ионов нафталина и дифенила, вычисленные автором, совпадают с эксперим. значениями хуже, чем рассчитанные ранее (РЖХим, 1957, 14423). Для радикалов же совпадения с экспериментом оказываются значительно лучшими. Это связано, вероятно, с тем, что низшая разрыхляющая π-орбита для I в методе Хюккеля оказывается совпадающей с самосогласованной орбитой; учет ВК нарушает это совпадение. Для II, наоборот, учет ВК улучшает результаты расчета. Л. Крушинский

66520. **Резонасные силы в теории каротеноидных пигментов. Симпсон** (Resonance force theory of carotenoid pigments. Simpson William T.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6164-6168 (англ.)

Электронные спектры каротеноидных пигментов рассчитываются методом возмущений для случая n-кратного вырождения. При этом невозмущенная волновая функция (ВФ) полиеновой цепочки представляется как произведение ВФ отдельных двойных связей. При таком описании первому возбужденному уровню принадлежит n различных ВФ, соответствующих возбуждению первой, второй, ..., n-й двойной связи. Вырождение первого возбужденного уровня снимается взаимодействием смежных двойных связей, причем интегралы взаимодействия вида $H' = \int (\Psi^0{}_1 \ldots \Psi^0{}_k \Psi'{}_{k+1} \ldots \Psi^0{}_n)^* H (\Psi^0{}_1 \ldots \Psi'{}_k \Psi^0{}_{k+1} \ldots \Psi^0{}_n) \cdot d\tau$, где индексы снизу указывают номер двойной связи, а индексы ^{0} и $'$ сверху указывают основное и первое возбужденное состояния двойной связи соответственно, приравниваются друг другу, а остальные полагаются равными нулю. Значения энергии возмущения лежат между $-2H'$ и $+2H'$ и даются выражением $2H' \cos \pi k/(n + 1)$, $k = 1, 2, 3, \ldots, n$, где n — число двойных связей. При сравнении с экспериментом за энергию невозмущенного уровня принимается равная $6{,}135 \cdot 10^4$ *см*$^{-1}$ энергия, соответствующая первому переходу изолированной двойной связи (в этилене), а H' определяют из первого перехода (2,174) ликопена ($n = 11$, $6{,}135 + 2\cos(\pi/12) = 2{,}174$). Такой выбор дает неплохое совпадение с данными по спектрам полиенов. В противоположность другим методам расчета хорошо даются отношения между вторым и первым переходами. Соотношения интенсивностей первых переходов связаны со стерич. конфигурацией полиенов, причем для устойчивых *s-транс-* и *s-цис-* (*s-транс-*, *s-цис*: *транс-* и *цис-* по отношению к простым связям) конфигураций получена в соответствии с экспериментом ничтожная интенсивность второго перехода и примерно в 10 раз меньшая, чем у первого, интенсивность третьего перехода. Процессы изомеризации, приводящие к нестабильным несимметричным изомерам, изменяют соотношения интенсивностей и приводят, в частности, к увеличению интенсивности второго перехода. Эти изменения интенсивностей неодинаковы для *s-транс-* и *s-цис-*конфигураций и сравнение с эксперим. данными показывает, что конфигурацией основного состояния является *s-транс-*конфигурация. Н. Гамбарян

66521. Электронная структура связей в координационных соединениях. Магнуссон (Bond structure in coordination compounds. Magnusson E. A.), Revs Pure and Appl. Chem., 1957, **7**, № 4, 195—260 (англ.)

Обзор. Библ. 242 назв.

66522. Электронные конфигурации в системах, находящихся в основном состоянии. Диккенс, Линнетт (Electron configurations in ground state systems. Dickens P. G., Linnett J. W.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 8, 1037—1041 (англ.)

В связи с противоречивостью результатов, полученных различными авторами при теоретич. определении наиболее вероятной электронной конфигурации в многоэлектронных системах, обсуждаются общие принципы расчета вероятностей электронных конфигураций в многоэлектронных системах. В качестве примера рассматриваются основные состояния валентных электронов в молекуле азота и восьми внешних электронов в атоме неона. Причина противоречивости результатов, полученных, с одной стороны, в работе Линнетта и По (Linnett I. W., Poë, Trans. Faraday Soc. 1951, 47, 1033), а с другой — в работах некоторых других авторов (РЖФиз, 1955, 24271 Lennard-Jones, J. Chem. Phys., 1952, 22, 108), заключается в том, что в них по-разному ставится вопрос об ориентации спинов электронов при их фиксированных пространственных координатах. По мнению автора, непосредственный физ. смысл имеет только такая постановка задачи, при которой вероятность электронной конфигурации рассматривается без фиксирования ориентации их спинов в отдельных точках трехмерного пространства. Т. Ребане

66523. Электронный механизм реакций присоединения. Дейвис (An electronic mechanism of addition reactions. Davies D. W.), Nature, 1958, **181**, № 4613, 903—904 (англ.)

Ответ на сообщение Сингха (РЖХим, 1958, 52970). Меньшая реакционная способность (РС) $CH\equiv CH$ по сравнению с $CH_2=CH_2$ объясняется тем, что крутильные колебания в $CH_2=CH_2$ разъединяют π-электроны, что невозможно в $CH\equiv CH$. Сингх предполагает сильное напряжение в алленах, что не соответствует современным взглядам. Низкая РС кумуленов по сравнению с полиенами может быть связана с влиянием крутильных колебаний. Соображения Сингха о влиянии групп, притягивающих и отталкивающих электроны, могут быть заменены обычными представлениями о сверхсопряжении, а постулируемая им атака σ-электронов при р-циях присоединения делает непонятным различие в РС насыщ. и ненасыщ. соединений. Е. Шусторович

66524. Электронная структура и скорость реакции замещения пиридина. Сообщение IV. Фавини, Карра (Struttura elettronica e velocità di reazione in derivati della piridina. Nota IV. Favini Giorgio, Carrà Sergio), Gazz. chim. ital., 1957, **87**, № 12, 1367—1376 (итал.)

Простейшим методом МО вычислена мол. диаграмма пиридина (I) с параметрами $\alpha_N = 1$, $\beta_{NC} = 1{,}9$, $\alpha_C = (1/3)^n \alpha_N$ (n — число связей между атомами C и N), выраженными в единицах β (резонансный интеграл бензола). Энергия «резонанса» $E_R = 54$ *ккал/моль*; дипольный момент 2,88 *D*. Параметры α_N и β_{NC} подбирались таким образом, чтобы получить наилучшее совпадение между эксперим. константой Гамметта σ и вычисленной через заряды атомов (Jaffè H. H., J. Chem. Phys., 1952, 20, 279, 778). Приближенным методом Паризера и Парра рассчитаны уровни энергии и волновые функции I. Энергия «резонанса» и первый потенциал ионизации равны 64,4 *ккал/моль* и 11,78 *эв.* Эксперим. величины: 43 *ккал/моль* и 9,8 ± 0,2 *эв.* Рассчитанный дипольный момент равен 1,96 *D* (эксперимент: 2,21 *D*). Соответствие между мол. диаграммами, полученными двумя различными методами, свидетельствует о правильном предсказании реакционной способности I в р-циях замещения. Сообщение III см. Favini G., «Volume in onore di Livio Cambi nel cinquantesima della sua laurea». Ist. Lomb. Scienze e Lettere, Milano, 1957, pag. 162. Е. Никитин

66525. Основы химии фосфора. I. Некоторые общие соображения о кратных связях. Ван-Уэйзер (Principles of phosphorus chemistry. I. Some generalities concerning multiple bonding. Van Wazer John R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 22, 5709—5715 (англ.)

Доступные в настоящее время данные показывают, что в соединениях, в которых атом P ковалентно связан с четырьмя соседями, межатомные расстояния в связях $P-X_i$, где X_i ($i = 1, 2, 3, 4$) — соседний атом, обычно аномально малы, а теплоты образования из атомов в их спектроскопич. основных состояниях аномально велики. Эти данные интерпретируются как указание на некоторую степень двоесвязности $P-X_i$ ($1/4 - 1/3$ π-связи на каждую σ-связь $P-X_i$). Исходя из тех же данных найдено, что в доступных в настоящее время соединениях, где атом P ковалентно связан с тремя соседними атомами, степень двоесвязности $P-X_i$ мала или равна нулю. Последнее верно также для соединений, где благодаря участию d-электронов атом P ковалентно связывает более четырех атомов, причем в последнем случае на один соседний с P атом, по-видимому, приходится менее одной σ-связи. Из резюме автора

66526. Замечание к расчету длин связей углерода с хлором. Анно, Садо (Further note on the calculation of bond lengths of carbon-chlorine bonds. Anno Tosinobu, Sado Akira), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 1, 176—177 (англ.)

Предлагается изменение соотношения между длиной r и порядком p связи C—Cl, выведенного ранее (РЖХим, 1956, 28188) без учета изменений p при отклонениях r от равновесного. Внесенная поправка не изменяет практически зависимости r от p. Этим подтверждается, что основными факторами, влияющими на r, являются значение p и состояние гибридизации атома углерода. Н. Гамбарян

66527. Магнитная анизотропия S-состояния. Кондо Буссэйрон кэнкю, 1957, № 107, 121—128 (японск.)

Рассматривается магнитная анизотропия ионов с оболочкой $3d^5$ (Mn^{2+}, Fe^{3+}) в кристалле. Низшее состояние свободных ионов $3d^5$ — секстет ^6S. В ионах кристалла возможно взаимодействие с конфигурацией $3d^6$, возникающей при переходе электрона с p-орбиты аниона на катион. Нахождение уровней энергии сводится к решению семиэлектронной задачи (2 электрона аниона и 5 электронов катиона), которая решается способом последовательных приближений. В гамильтониане учитываются обменное и спин-орбитальное взаимодействия. В качестве примера рассмотрена магнитная анизотропия иона Fe^{3+} в кристалле Fe_2O_3. Средняя намагниченность и анизотропия намагниченности вычислены в функции от т-ры. Е. Никитин

66528. 3*d*-орбиты в связях энзим — металл — субстрат. Гудо (Orbitales 3 d dans les liaisons enzyme-métal-substrat. Goudot André), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 14, 953—956 (франц.)

Автор разделяет металлы, которые могут быть использованы в энзиматич. катализе, на 2 группы: электропозитивные металлы, не имеющие 3*d*-орбит, пригодных для образования гибридных связей, и переходные металлы, обладающие 3*d*-орбитами, занятыми

неспаренными электронами. Металлы 1-й группы образуют электростатич. комплексы, в которых лиганды, образующие с ионом металла коэнзим, должны обладать сильно электроотрицательными группами, а субстраты, по отношению к которым коэнзим активен, связываются с ионом металла слабо электроотрицательными группами. Металлы 2-й группы активны в биологич. катализе в том случае, если образование координационного комплекса вызывает спаривание 3*d*-электронов. На примере каталазы и пероксидазы рассматривается переход коэнзима с металлом, находящимся в результате действия сильно электроотрицательных лигандов в состоянии sp^3-гибридизации, в состояние с d^2sp^3-гибридизацией металла с переходом одного электрона от субстрата к центральному атому и последующим распадом и возвращением к исходному состоянию. Кроме того, рассматриваются превращения комплексов, в основе которых находятся коэнзимы с dsp^2-гибридизацией металла. Н. Гамбарян

66529. **Основность N-алкиланилинов. Тейлор** (The basicities of N-alkyl anilines. Taylor H. T.), Nature, 1958, 181, № 4604, 265 (англ.)

Предлагается следующее объяснение увеличения основности в ряду анилин, N-метиланилин, N-этиланилин, N-*н*-пропиланилин, N,N-диметиланилин, N,N-диэтиланилин и понижения основности при переходе к N,N-ди-*н*-пропиланилину и N,N-ди-*н*-бутиланилину. У свободного основания конфигурация алкиламино- или диалкиламиногруппы относительно фенильного кольца определяется равнодействующей стерич. препятствий, стремящихся вывернуть аминогруппу из плоскости кольца, и сопряжения аминогруппы с кольцом, стремящегося удержать аминогруппу в плоскости кольца. С увеличением размеров алкильной группы стерич. препятствия растут и соответственно растет основность амина. В ионе, в котором сопряжение отсутствует, одна из алкильных групп сдвинута к орто-положению кольца. Дальнейшее увеличение размеров алкильной группы увеличивает неустойчивость иона, что приводит к уменьшению основности амина.

В. Алексанян

66530. **Оценка частичного подавления сопряжения вследствие стерических препятствий на основании значений σ_R. Тафт, Эванс** (Determination of fractional steric inhibition of resonance from σ_R values. Taft Robert W., Jr, Evans Helene D.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1427—1428 (англ.)

Для соединений с нитро-, диметиламино- и метоксигруппами, частично выключенными из сопряжения вследствие стерич. препятствий, составлены методы оценки частичного подавления сопряжения, основанные на коэф. экстинкции ε (РЖХим, 1958, 10309) и на постоянных Гамметта σ_R (РЖХим, 1957, 62897). Показано, что величины $(\varepsilon^0-\varepsilon)/\varepsilon^0$ и $(\sigma_R^0-\sigma_R)/\sigma_R^0$ для всех перечисленных групп близки друг к другу (значения ε^0 и σ_R^0 соответствуют случаю отсутствия стерич. препятствий). Для группы $N(CH_3)_2$ полному подавлению сопряжения соответствует значение $\sigma = \sigma_I = +0{,}10$, а для OCH_3 — значение $+0{,}23$, («нормальные» значения соответственно, —0,73 и —0,27), т. е. подавление сопряжения приводит и к изменению знака. Для 2,6-диметильных производных бензола чувствительность к подавлению сопряжения растет в ряду $OCH_3 < NO_2 < N(CH_3)_2$. В 2,6-дийодопроизводных подавление сопряжения слабее, чем в диметильных. На основании соотношения $\sigma_R/\sigma_R^0 \cong \varepsilon/\varepsilon \cong \cos^2\Theta$ оценены углы поворота групп из плоскости.

М. Дяткина

66531. **К проблеме связи металл — углерод в цианидах переходных металлов. Хибер, Наст, Флосс** (Zum Problem der Metall-Kohlenstoffbindung in Cyanokomplexen von Übergangsmetallen. Hieber W., Nast R., Floss J. G.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 283, № 1—6, 188—195 (нем.)

Увеличение формального отрицательного заряда на центральном атоме должно способствовать образованию двойных связей и тем самым уменьшать расстояния между атомом и лигандами в комплексах переходных металлов. Действительно, определение посредством точных измерений плотности мол. объема изоэлектронных, с конфигурацией благородного газа, гексациан- и нитрозилпентациан-анионов Co, Fe и Mn показало, что мол. объем уменьшается с уменьшением порядкового номера, т. е. с увеличением формального отрицательного заряда на центральном атоме. В случаях гексациананионов Fe, Mn и Cr, где центральному атому не хватает 1 и 2 электронов до оболочки благородного газа, увеличение формального отрицательного заряда на нем приводит, напротив, к увеличению мол. объема. Автор объясняет это преобладанием полярных структур типа $[Mn^{2+}(|C^- \equiv N|)_6]^{4-}$ и $[Fe^{3+}(|C^- \equiv N|)_6]^{3-}$, которые в этом случае стабилизируются наличием у центрального атома устойчивой $3d^5$-конфигурации.

Н. Гамбарян

66532. **Константы диссоциации двухатомных молекул, представляющих интерес для астрофизики. Пеккер, Пёшо** (Les constantes de dissociation des molécules diatomiques d'intérêt astrophysique. Pecker J. C., Peuchot M.), Mém. Soc. roy. sci. Liège, 1957, 18, Fasc. uniq., 352—356 (франц.)

Константы диссоциации молекул H_2, C_2, N_2, O_2, CH, CN, CO, NH, NO и OH вычислены по соотношению $R \ln K(AB) = \Phi_A^{*} + \Phi_B^{*} - \Phi_{AB}^{*} - D_0(AB)/T$, где $\Phi^{*} = 2{,}2868\,(5 \lg T + 3 \lg M + 2 \lg Q_{BH}) - 7{,}2793$, для значений $\theta = 0{,}6\,[0{,}1]\,2{,}6$ и $\theta = -5040/T$. Суммы по внутримолекулярным состояниям Q_{BH} вычислялись в приближении «жесткий ротаторгармонический осциллятор» с учетом возбужденных электронных состояний с $T_e < 50\,000$ *см*$^{-1}$. Расчеты проводились по мол. постоянным и энергиям диссоциации, рекомендуемым в монографии Герцберга и обзоре Брюэра. Ввиду отсутствия однозначных данных об энергии диссоциации C_2 ее константы диссоциации были вычислены для трех значений D_0 (4,35; 5,8 и ,1 *эв*).

Л. Гурвич

66533. **Масс-спектры пропина и пропина-d_3, потенциалы появления $C_3H_4^+$, $C_3H_3^+$ и эквивалентных дейтерированных ионов. Коллин, Лоссинг** (Mass spectra of propyne and propyne-d_3, and the appearance potentials of $C_3H_4^+$, $C_3H_3^+$ and equivalent deuterated ions. Collin J., Lossing F. P.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 7, 1568—1570 (англ.)

Сравниваются масс-спектры пропина и пропина-d_3 с целью выяснения механизма образования осколочных ионов $C_3H_3^+$. Показано, что отношения ионных токов $C_3D_3^+/(C_3D_3^+ + C_3D_2H^+)$, $C_3D_2^+/(C_3DH^+ + C_3D_2^+)$ и $C_3D^+/(C_3H^+ + C_3D^+)$ при ионизации CD_3CCH близки соответственно к 1/4, 2/4, 3/4. Из этого следует, что образованию осколочного иона при электронном ударе предшествует перестройка иона CD_3CCH^+, при которой становится равновероятным любое положение атомов D. Ион $C_3D_3^+$ имеет, по-видимому, структуру пропаргила ($^+CD_2-C\equiv CD$). К этому же выводу приводит сравнение потенциалов появления ионов $C_3D_2H^+$ и $C_3D_3^+$ из CD_3CCH (12,16 ± 0,06 и 12,22 ± 0,05 *эв* соответственно). При использовании этих потенциалов появления и потенциала ионизации пропаргила (8,25 ± 0,08 *эв*) показано, что энергия активации при перестройке не больше 9 *ккал/моль* и,

вполне вероятно, близка к нулю. Измерены потенциалы ионизации пропина (10,54 ± 0,03 *эв*) и пропина-d_3 (10,62 ± 0,05 *эв*). Е. Франкевич

66534. Электронный спектр формальдегида. Часть II. Механизм диссоциации формальдегида и молекулярного иона формальдегида. Бранд, Рид (The electronic spectrum of formaldehyde. Part II. Mechanisms of dissociation of formaldehyde and the formaldehyde molecular ion. Brand J. C. D., Reed R. I.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2386—2392 (англ.)

Обсуждаются измерения величины *D* (H—CHO) с помощью фотолиза, изотопич. метода и метода электронных ударов, которые приводят соответственно к значениям 89—91, 78 и 75,1 ± 2,3 *ккал/моль*. Если принять низшее из этих значений, то энергия основного состояния CHO будет ниже энергии 1-го возбужденного состояния CH_2O и в электронном спектре последнего должна проявляться предиссоциация. В области $\lambda < 2850$ A полосы поглощения размыты. Каждый колебательный уровень неплоского колебания CH_2 возбужденного электронного состояния расщеплен вследствие инверсионного удвоения на уровни 0+, 0−, 1+, 1− ..., но в спектре флуоресценции не наблюдаются переходы с уровней 1+, 1−. В поглощении имеют место переходы из бесколебательного основного состояния на уровни 0+, 1+ возбужденного состояния. Такие переходы относятся к типу *A* и запрещены правилами отбора для асимметричного волчка. Их нарушение указывает на возмущение электронной волновой функции возбужденного состояния. Считается, что перечисленные факты подтверждают предиссоциацию и, следовательно, выбор значения 75,1 для *D*. Составлены таблицы правил корреляции для диссоциации CH_2O, CH_2O^+, HCO^+ на атомы и радикалы, а также для р-ции $CH_2O \rightarrow H_2 + CO$. Вычислены теплоты образования различных продуктов распада. Возбужденная молекула CH_2O в состоянии ${}^eA'$, вызывающем описанную предиссоциацию состояния ${}^eA''$, диссоциирует по схеме $CH_2O^*({}^eA') \rightarrow H({}^2S_g) + CHO({}^2A'')$. Вторая, более сильная, предиссоциация, проявляющаяся в области выше 2850 A, соответствует процессу $H_2CO({}^1A_1) \rightarrow H({}^2S_g) + HCO({}^2\Sigma^+)$. Рассмотрены электронные конфигурации CH_2O^+, CH_2O^*, CHO^+ и схемы распада CHO^+ и CHO^* на H^+ и CO. Даны численные значения потенциалов появления CH_2O^+, CD_2O^+, CHO^+, CDO^+, CO^+. Часть I см. РЖХим, 1957, 33537. М. Ковнер

66535. Электронографическое исследование строения молекулы окиси лития. Акишин П. А., Рамбиди Н. Г., Докл. АН СССР, 1958, **118**, № 5, 973—976

Электронографическим методом изучено строение молекулы Li_2O. Из анализа кривой радиального распределения и сопоставления теоретич. кривых интенсивности с экспериментальной получены r(Li—O) = = 1,82 ± 0,02 A и наиболее вероятное значение угла Li—O—Li 110°. В. Спиридонов

66536. Абсолютная интенсивность испускания полос Шумана — Рунге кислорода от ударной волны. Кек, Камм, Кайвел (Absolute emission intensity of Schumann — Runge radiation from shock heated oxygen. Keck J., Camm J., Kivel B.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 723—724 (англ.)

Измерялась интенсивность излучения кислорода за фронтом ударной волны при т-рах 4100 и 6000° K с помощью монохроматора с решеткой. Абс. интенсивности вычислялись сравнением с прокалиброванной лампой накаливания. Обсужден вопрос о возможности самообращения отдельных линий и показано, что этим эффектом можно пренебречь. Предполагая термодинамич. равновесие, вычислена сила осциллятора $f = 0{,}015$. Сделан вывод о том, что с увеличением межъядерного расстояния f уменьшается. В. Юнгман

66537. Спектры испускания и поглощения трех изомерных диметилбензолов в ближней ультрафиолетовой области. Сингх (The near ultra-violet emission and absorption spectra of the three isomeric dimethyl benzenes. Singh Indra Sen), J. Scient. Res. Banaras Hindu Univ., 1956—1957 (1957), **7**, № 2, 171—201 (англ.)

Исследованы спектры испускания и поглощения паров *о*-ксилола в областях 2648—2962 и 2380—2750 A соответственно, где расположено большое число полос системы, соответствующей электронному переходу ${}^1A_1 - {}^1A_1$. Спектр поглощения практически совпадает с измеренным ранее (Cooper C. D., Sponer H., J. Chem. Phys., 1952, 20, 1248), однако в анализ его введен ряд уточнений. Измеренные полосы в обоих спектрах интерпретированы с помощью восьми частот в основном и пяти частот в возбужденном состояниях. Даны отнесения частот и проведено сравнение с данными ИК-спектра и спектра комб. рассеяния. В. Юнгман

66538. О тушении люминесценции органических веществ при возбуждении α-частицами. Галанин М. Д., Чижикова З. А., Оптика и спектроскопия, 1958, № 2, 196—202

Измерено отношение выходов люминесценции при возбуждении α-частицами Po^{210} и γ-лучами Co^{60} для органич. кристаллов, пластмасс и р-ров. Это отношение одинаково во всех случаях и равно 0,10 ± 0,01. Для выяснения рода процесса тушения при возбуждении сильно ионизирующими частицами, исследовано тушение α- и γ-люминесценции р-ров терфенила в ксилоле четыреххлористым углеродом. Показано, что малый выход при α-возбуждении обусловлен в основном тушением 1-го рода, т. е. тушение происходит за время, которое по сравнению с временем возбужденного состояния. Резюме авторов

66539. Наблюдение и отнесение низшего запрещенного по мультиплетности перехода в пиразине. Гудман, Каша (The observation and assignment of the lowest multiplicity-forbidden transition in pyrazine. Goodman Lionel, Kasha Michael), J. Molec. Spectrosc., 1958, 2, № 1, 58—65 (англ.)

Изучены спектры поглощения (293° K) и люминесценции (77° K) пиразина (I) и 2,5-диметилпиразина (II) в области 21 000—28 000 *см*$^{-1}$. Переход 0—0 в испускании соответствует частоте 25 991 ± 15 *см*$^{-1}$. Большая длительность жизни возбужденного состояния I (0,02 сек.) свидетельствует о том, что переход является интеркомбинационным: $\pi \rightarrow \pi^*$ (${}^1A_g \rightarrow {}^3B_{3u}$) или $n \rightarrow \pi^*$ (${}^1A_g \rightarrow {}^3B_{2u}$). В спектре II обнаружен синий сдвиг 325 *см*$^{-1}$ по сравнению с I, что может быть только для перехода $n \rightarrow \pi^*$. Этому условию не соответствуют отнесения, сделанные ранее Паризером и Парром. Колебательная структура полосы ${}^1A_g \rightarrow {}^3B_{2u}$ соответствует частоте $\nu = 609$ *см*$^{-1}$ деформационных колебаний кольца. Сильное возбуждение деформационных колебаний a_g объясняется тем, что при переходе $n \rightarrow \pi^*$ изменяется степень sp^2-гибридизации атома N. Сила осциллятора для перехода ${}^1A_g \rightarrow {}^3B_{2u}$ равна $f = (8—10) \cdot 10^{-8}$, а расщепление ${}^3B_{2u} - {}^1B_{2u}$ 5000 *см*$^{-1}$. Е. Никитин

66540. Люминесценция бензола и гексадейтеробензола при 20° K. Змерли (Luminescence du benzène et de l'hexadeutérobenzène à 20° K. Zmerli Adnan), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 22, 1911—1913 (франц.)

Дается новая интерпретация колебательной структуры спектров фосфоресценции *T — S* бензола (I), начинающихся частотами 37 112 и 28 997 *см*$^{-1}$, и гексадейтеробензола (II). Исходя из гипотезы о том, что переходы происходят с колебательных уровней возбужденного триплетного состояния, расстояния меж-

ду которыми мало отличаются от частот возбужденного синглетного состояния $'B_{2u}$, чисто электронным переходам $T-S$ приписываются следующие частоты: 35 963 и 27 850 $см^{-1}$ для I и 36 199 и 28 048 $см^{-1}$ для II. Для полного анализа спектров достаточно колебаний симметрии a_{1g}, a_{2g} и $\varepsilon+g$, наблюдаемых в спектрах I. Так как в спектре I, находящегося в вакууме, не наблюдается $T-S$-спектров, то происхождение последних связывается с фотохим. действием кислорода.

М. Шпак

66541. **Электронные спектры растворовураниловых солей.** Володько Л. В., Тр. Ин-та физ. и матем. АН БССР, 1957, вып. 2, 174—188

Исследованы спектры поглощения р-ровураниловых солей (УС) в различных р-рителях (Р), в том числе органических, в видимой и ближней УФ-области спектра. Найдено, что диффузность спектров и интенсивность поглощения растут параллельно, причем с понижением т-ры различие в них постепенно стирается. При этом наблюдается общее понижение интенсивности и диффузности полос поглощения. Исходя из полученных данных, автор объясняет различие в характере поглощения УС в разных Р неодинаковой способностью к фотохим. р-ции с молекулами Р, которая наиболее велика в случае органич. Р. Скорость фотохим. р-ции падает с понижением т-ры, что и объясняет наблюдающиеся изменения в характере спектров поглощения. Рассмотрен также вопрос о присутствии в спектрах люминесценции нескольких серий полос. Показано, что эти серии принадлежат к различным полимерам УС в р-рах. Серия диффузных полос, зависящая от хим. природы Р, является, по мнению автора, спектром люминесценции мономеров. Автор заключает, в согласии с Левшиным, что носителем флуоресценции в р-рах является не изолированный ион уранила, а более сложное образование, основой которого служит недиссоциированная молекула УС.

В. Алексанян

66542. **Поглощение в водных растворах нитрата европия.** Байер-Хельмс (Die Absorption von wässerigen Lösungen des Europiumnitrats. Bayer-Helms Friedrich), Z. Naturforsch., 1958, 13a, № 2, 161—169 (нем.)

Исследована структура полос поглощения переходов $^7F_0 \rightarrow {}^5D_{0,1,2}$ в спектре водн. р-ров $Eu(NO_3)_3$ (I) при различных конц-иях I и NO_3^- при различных т-рах. Найдено, что компоненты полос $^7F_0 - {}^5D_{0,1,2}$ поразному реагируют на изменения т-ры и конц-ии ионов. Изучение их поведения, в частности величин сил осцилляторов при различных условиях, показывает, что спектр водн. р-ров I представляет собой результат наложения спектров Eu^{3+}, $Eu(NO_3)^{2+}$, $Eu(NO_3)_2^+$ и I, из которых первых 2 преобладают в разб. р-рах. Для ΔE_1 р-ции $Eu^{3+} + NO_3^- + \Delta E_1 \rightleftarrows Eu(NO_3)^{2+}$ получено значение ~ 7 *ккал/моль*. Эксперим. данные, полученные в настоящей работе, подтверждают отнесение полосы $^7F_0 - {}^5D_1$ к переходу, разрешенному с магнитно-дипольным излучением, и полос $^7F_0 - {}^5D_{0,2}$ к переходам, разрешенным с электрич. дипольным излучением.

В. Алексанян

66543. **Спектры поглощения рубина.** Танабэ, Сугано (The absorption spectra of ruby. Tanabe Y., Sugano S.), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 5, 556 (англ.)

Рассмотрен спектр поглощения рубина (Cr^{3+}, Al_2O_3) в видимой области и объяснена резкость линий 14 418 и 14 447 $см^{-1}$, их поляризация, а также картина зеемановского расщепления, наблюдаемая в них.

О. Пахомова

66544. **Связь между строением органических молекул и спектрами поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях. IV. Ненасыщенные альдегид, кетон и карбоновая кислота.** Хираяма (Relation between structure of organic molecule and visible and ultra-violet absorption spectra. IV. Unsaturated aldehyde, ketone and carboxylic acid. Hirayama Kenzo), J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1953, C4, № 1, 81—85 (англ.)

Сообщение III см. РЖХим, 1957, 3476

66545. **Влияние введения фтора на свойства внутрикомплексных соединений металлов. I. Внутрикомплексные соединения двухвалентной меди с бидентатными лигандами.** Белфорд, Мартелл, Калвин (Influence of fluorine substitution on the properties of metal chelate compounds. I. Copper (II) chelates of bidentate ligands. Belford R. Linn, Martell A. E., Calvin M.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 2, № 1, 11—31 (англ.)

Исследованы УФ- и ИК-спектры поглощения ацетилацетона (I), трифтор-I (II), гексафтор-I (III) (и его дигидрата), этилацетоацетата (IV), этилтрифторацетоацетата, N,N-диэтилацетоацетамида и их внутрикомплексных соединений с Cu(2+). При замене одной метильной группы в I на трифторметильную *K*-полоса ~ 280 *мμ* смещается в сторону длинных волн (284 *мμ*). В спектре III наблюдается смещение полосы в коротковолновую сторону (273 *мμ*) и понижение ее интенсивности. В спектре ацетилацетоната меди *K*-полоса расщеплена на 2 компоненты и смещена на ~ 2800 $см^{-1}$ в сторону бо́льших длин волн, что приписывается увеличению кулоновского взаимодействия катиона с анионом при замене H+ на Cu+ и подтверждается теоретич. расчетом. Аналогичный эффект наблюдается и в спектрах других комплексов Cu(2+), где, кроме полос в ближней УФ-области, приписываемых лиганду, наблюдаются также полосы в видимой области, приписываемые переходам внутри 3*d*-оболочки. При введении фтора эти полосы испытывают батохромное смещение. В ИК-спектрах свободных лигандов наблюдается OH-полоса, которая в II по сравнению с I (3550 $см^{-1}$) смещена в сторону меньших частот (3360 $см^{-1}$). Это согласуется с тем, что енол II является более сильной к-той, чем енол I. Дальнейшее смещение полосы OH (3120 $см^{-1}$) наблюдается в спектре III. Введение фтора приводит к увеличению частот полос вал. кол. карбонилов в I и к понижению их в IV. В спектрах внутрикомплексных соединений отсутствует полоса OH и наблюдается значительное смещение полос карбонила в сторону меньших частот, тем большее, чем прочнее комплекс. Полосы C=C испытывают небольшое смещение. Описаны способы получения изученных соединений.

В. Алексанян

66546. **Анализ спектра поглощения *n*-хлоранизола в ближней ультрафиолетовой области.** Сурьянараяна, Рамакришна-Рао (Analysis of the near-ultra-violet absorption spectrum of para-chloroanisole. Suryanarayana V., Ramakrishna Rao V.), Indian J. Phys., 1957, 31, № 12, 619—629 (англ.)

Исследован спектр поглощения паров *n*-хлоранизола в близкой УФ-области при различных т-рах и длинах поглощающего слоя. Спектр состоит из непрерывного поглощения (< 2350 A) и системы полос в области 2530—2900 A, отнесенной к переходу $A_1 - B_1$. Из 100 наблюденных полос 88 интерпретированы на основании частот 341, 621, 779, 1053 и 1345 $см^{-1}$ в верхнем и 268, 361, 641, 802 и 1111 $см^{-1}$ в нижнем состоянии. Полоса 2867,3 A принята за 0—0-полосу системы.

В. Юнгман

66547. **Структура 2,1,3-бензоселенодиазола и его производных. I. Спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой области. II. Положение протона.** Савицкий, Карр (Structure of 2,1,3-benzoselen-

adiazole and its derivatives. I. Ultraviolet-visible absorption spectra. II. Position of the proton. Sawicki Eugene, Carr Albert), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 5, 503—506, 507—509 (англ.)

I. Спектры 2,1,3-бензоселенодиазола (I) и его 4-нитропроизводных (II) очень похожи на спектры серных аналогов, но показывают небольшой сдвиг поглощения в длинноволновую часть спектра. Обсуждается влияние различных электроотрицательных и электроположительных групп на спектр I. Найдено, что величина смещения растет в зависимости от заместителей в положении 5 в последовательности: $H < CH_3 < OCH_3 < C_6H_5 < n\text{-}C_6H_4\text{—}C_6H_5 < SCH_3 < NH_2 < N(CH_3)_2$. Авторы приходят к выводу, что группа N_2Se сильно притягивает электроны.

II. Исходя из УФ-спектров поглощения делается заключение, что I может присоединять 2 протона. Однокатионная и двухкатионная соли I показывают сдвиг поглощения в длинноволновую часть спектра по сравнению с I. 5-замещенные I присоединяют протон в положение 3 даже для 5-аминопроизводных (III). Второй протон присоединяется в положение 5, к NH_2-группе III. 4-аминопроизводные I присоединяют первый водород к NH_2-группе, а второй в положение 1.

И. Пахомова

66548. Ультрафиолетовые спектры поглощения динитросоединений. Унгнаде, Киссингер (Ultraviolet absorption spectra of dinitro compounds. Ungnade Herbert E., Kissinger L. W.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1088—1090 (англ.)

Спектры поглощения динитропарафинов (1,1-динитроэтан, 1,1-динитропропан, 1,1-динитропентан, 2,2-динитропропан, 2,3-диметил-2,3-динитробутан), растворенных в 0,1 н. HCl, CH_3CN, CH_3OH, C_2H_5OH, $CHCl_3$, циклогексане, диоксане и бензоле, имеют малоинтенсивную полосу поглощения $\sim$ 280 *мμ* с мол. поглощением вдвое большим, чем у мононитропарафинов. В неактивных р-рителях с увеличением полярности р-рителя λ(макс.) сдвигается в сторону коротких волн и уменьшается интенсивность поглощения. Активные р-рители сильно увеличивают поглощение *гем*-динитросоединений. В р-рителях, содержащих воду, у *гем*-динитросоединений вследствие ионизации появляется полоса поглощения в области 380 *мμ*.

Н. Куплетская

66549. Спектры поглощения фенилнитронов. Камлет, Каплан (Absorption spectra of the phenylnitrones. Kamlet Mortimer J., Kaplan Lloyd A.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 5, 576—578 (англ.)

Исследованы УФ-спектры α,N-дифенилнитрона (I), α-(*n*-нитрофенил)-N-фенилнитрона (II), α-(*n*-анизил)-N-фенилнитрона (III) в спирт. р-ре. Получены λ(макс.) в *мμ* и ε(макс.) (в скобках): I 232 (10 800), 314 (20 300); II 247 (8600), 265 (9500), 352 20 000); III 237 (11 800), 329 (26 900). После освещения в-в солнечным светом в течение часа в спектрах поглощения оставались лишь полосы I 235 (10 100); II 237 (11 900), 265 (11 800); III 240 (16 700). Авторы подробно обсуждают полученные данные и предполагают р-цию

$$CHR{=}NR' \to O \xrightarrow{h\nu} \overline{CHR\text{—}NR'\text{—}O}.$$

И. Пахомова

66550. Спектрографические исследования в ряду антрацена. III. Поглощение 1-ацилантраценов и их азопроизводных. Мартынов (Recherches spectrographiques dans le groupe de l'anthracène. III. Absorption des acyl-I anthracènes et de leurs dérivés azotés. Martynoff Modeste), C. r. Acad. sci., 1956, 243, № 25, 2097—2099 (франц.)

УФ-спектр поглощения (СП) 1-ацетилантрацена (I) заметно отличается от СП самого антрацена (II). Обе системы полос I заметно сдвинуты в длинноволновую область, интенсивность их понижена и тонкая структура почти отсутствует, по-видимому, вследствие наличия сопряжения между карбонильной группой ацетильного остатка и антраценовым ядром. Замена метильной группы ацетильного остатка на объемистую третичнобутильную группу приводит к тому, что СП 1-пивалилантрацена (III) почти не отличается от СП самого II. СП оксимов I и III также сходны со СП самого II. Сравнение СП соответствующих 2-производных и 1-производных II показывает, что в 1-производных нарушение сопряжения происходит значительно легче, так как в них для этого достаточно ввести рядом с карбонильной группой объемистый заместитель, тогда как в 2-производных необходимо, кроме того, заменить карбонильную группу на азометиновую. Это показывает, что электронная природа атомов 1 и 2 в II различна. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 58031.

Н. Спасокукоцкий

66551. Спектры поглощения производных триазина в ультрафиолетовой области. Финкельштейн А. И., Заграничный В. И., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 11, 1937—1941

Приведены УФ-спектры в щел. и кислой средах для 2,4-диамин-6-окситриазина (I), 2-амино-4,6-диокситриазина (II) и для продуктов термич. разложения меламина. Спектры I и II аналогичны меламину (III) и циануровой к-те, что свидетельствует о близости их строения. Показано, что первый продукт дезаминирования III, мелам, имеет резко отличный спектр (λ 285 *мμ*) от III, указывающий на более сложную систему сопряженных связей. Предложены структурные ф-лы мелама. Второй продукт дезаминирования, мелем, имеет максимум поглощения при 319 *мμ*. Конечный продукт дезаминирования, мелон, окрашен в желтый цвет и, по-видимому, должен поглощать еще в более длинноволновой области и иметь еще более длинную цепь сопряженных связей.

Е. Переслени

66552. Изучение спектров поглощения производных пиридина в средней ультрафиолетовой и видимой областях. II. (α,β,γ)-Пиридинальдегиды и их азотпроизводные. Грамматикакис (Contribution à l'étude de l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des dérivés de la pyridine. II. Pyridinaldéhydes (α,β,γ) et leurs dérivés fonctionnels azotés. Grammaticakis Panos), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 1, 109—119 (франц.)

Получены УФ-спектры поглощения производных пиридина: R—CH=X, где R—α-, β- или γ-пиридил и X—O, NOH, $NNHCONH_2$, $NNHCSNH_2$, $NNHC({=}NH)NH_2$, $NNHCOC_6H_5$, $NNHCONHC_6H_5$, $NNHCSNHC_6H_5$, $NNHC_6H_5$, $NN(COCH_3)\cdot C_6H_5$, $NNHC_6H_4NO_2$ (*о*-, *м*-, *n*-) $NNHCOC_6H_4NO_2$ (*о*-, *м*-, *n*-), $NNHC_6H_4COOH$ (*о*-, *м*-, *n*-). Сопоставление спектров показало, что переход от азотпроизводных бензальдегида к соответствующим производным α-, β- и γ-пиридинальдегидам происходит почти без изменения спектра. Наблюдается небольшое смещение основной полосы в сторону длинных волн без принципиальных изменений в форме полос и их интенсивности. Это батохромное смещение усиливается в порядке $\beta \leqslant \gamma < \alpha$. При формилировании пиридина наблюдается смещение в сторону длинных волн полосы *A* ($\sim$2600 A) и расширение полосы *B*$\sim$(3500 A). Однако эти эффекты значительно меньше, чем при формилировании бензола. Аналогичное явление наблюдается и при карбоксилировании пиридина и бензола. Описан синтез исследованных в-в. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 64228

Ю. Егоров

66553. Спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой области производных хиноксалина. Савицкий, Частейн, Брайант, Карр (Ultraviolet-visible absorption spectra of quinoxaline derivatives. Sawicki Eugene, Chastain Barbara,

Bryant Hazel, Carr Albert), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 6, 625—629 (англ.)

Исследованы спектры 15 производных хиноксалина (I). Производные I образуют монокатионные и дикатионные соли, которые поглощают при более длинных волнах, чем I. Для 2,3-диметил- или 2,3-дифенилпроизводных I электронодонорные группы вызывают батохромный сдвиг в порядке $H < OCH_3 < C_6H_5 < SCH_3 < NH_2$. Приведен синтез некоторых производных.
И. Пахомова

66554. **О спектрах поглощения некоторых красителей в смешанных растворителях. Арван Х. Л., Иванова Н. В.**, Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 5, 1043—1045

Сопоставлены спектры поглощения ряда основных красителей (К) (роза бенгальская, эозин, родамин В, пиронин G, метиленовый голубой, толуидиновый голубой, тартрацин, родулиновый оранжевый, ночной голубой, нильский голубой, капри синий) в воде и в смесях вода-ацетон, вода-спирт. В смешанных р-рителях наблюдался батохромный сдвиг полосы поглощения (П) по сравнению с положением П в каждом из чистых р-рителей. Сдвиг охарактеризован величиной γ — отношения длинноволновой и коротковолновой П, приписываемых мономерам и димерам. Наблюдаемые явления приписаны процессам ассоциации и образования смешанных сольватов. Последнее наблюдается главным образом на ассоциирующих К. Высказано предположение, что оба процесса обусловлены наличием одних и тех же групп в молекулах К и одними и теми же межмолекулярными силами. Подвижное равновесие в р-ре определяется преобладанием одного процесса над другим.
Л. Беленький

66555. **Изучение связи между химическим строением и ультрафиолетовыми спектрами поглощения оптически активных соединений и рацематов. Часть I. Соотношение максимумов поглощения и «характеристических» длин волн *d*- и *dl*-камфорсульфонилфениламидов, их бромпроизводных, *d*- и *dl*-метиламинокамфор-β-сульфонатов и их кетиминов. Сингх, Амма** (Studies on the relation between chemical constitution & ultraviolet absorption spectra of optically active & racemic compounds: Part I. Correlation of absorption maxima &'characteristic wavelengths of camphor-β-sulphonylphenylamides (*d*- & *dl*-), their bromo derivatives & methylamino-camphor-β-sulphonates (*d*-&-*dl*-) & their ketimines (*d*-&*dl*-). Singh Bawa Kartar, Amma M. K. P., Miss), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 5, B202—B206 (англ.)

Исследовались УФ-спектры поглощения (+) и рацемич. форм камфор-β-сульфонилфениламидов (I), камфор-β-сульфонил-*о*-бромфениламидов (*о*-II), *м*-II, *n*-II, метиламинокамфор-β-сульфонатов (III) и 2N-(метилкетимино)-камфан-10-сульфокислоты (IV). Все исследованные соединения имеют простую дисперсию вращения, и вычисленная для них по ур-нию Друде $[\alpha]_\lambda^{t^\circ} = K/(\lambda^2 - \lambda_0^2)$ «характеристическая» длина волны λ_0 почти совпадает с одним из максимумов измеренного УФ-спектра поглощения или со средней величиной для нескольких полос поглощения. Показано, что сравнение спектров УФ-поглощения оптически активной и неактивной форм позволяет определить природу неактивной формы: различие в спектрах, исчезающее при разбавлении неактивной формы, указывает на наличие рацемич. соединения, диссоциирующего при разбавлении на компоненты. Приводятся значения λ_0 из ур-ния Друде (в скобках), λ(макс.) для УФ-спектров поглощения (+) форм: I (245,4) 270, 247,5; *о*-II (243,2) 345 (у рацемата отсутствует), 277,5, 247,5, *м*-II (239) 335, 277, 248; *n*-II (263) 280, 276, 254, 252, 250; III (370) 385, 375, 370, 289, 284, 216, 209; IV (205,9) 275, 209, 205 (в рацемате дополнительно 325). Спектры I и II измерялись в $CHCl_3$ при $c \approx 0,04$, для III в воде при *c* 0,1 и 1,0 (при повышенной конц-ии появляется различие *d*- и *dl*-форм), для IV — в воде при *c* 0,0145 и 0,0029 (в последнем случае различие между спектрами *d*- и *dl*-форм исчезает). В. Потапов

66556. **Нормальные частоты бипирамидальных молекул $M(XY)_5$. Мурата, Каваи** (Normal frequencies of bipyramidal $M(XY)_5$ molecules. Murata Hiromu, Kawai Kiyoyasu), J. Chem. Phys., 1958, **28**, № 3, 516—517 (англ.)

В координатах симметрии a'_1, a'_2, a''_2, e', e'' бипирамидальных молекул $M(XY)_5$ составлены ф-лы для силовых постоянных, содержащие члены, характерные для поля Юри — Бредли. Приведены значения силовых постоянных, использованные для расчета частот колебаний молекулы $Fe(CO)_5$, и таблица вычисленных и наблюденных частот. Отмечается свойство силовых постоянных связей M—C: Ni—C > Fe—C > Cr—C.
М. Ковнер

66557. **Новые члены в потенциальной функции молекулы Y_2X_2. Келлер, Нильсен, Шаффер** (New terms in the potential function of the Y_2X_2 molecule. Keller Fred L., Nielsen Alvin H., Shaffer Wave H.), Mém. Soc. roy. sci. Liège, 1957, 18, Fasc. uniq., 480—486 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 7195.

66558. **Исследование соединений фосфора. X. Спектр комбинационного рассеяния пирофосфористой кислоты. Баудлер** (Untersuchungen über Phosphorverbindungen. X. Das Ramanspectrum der Pyrophosphorigen Säure. Baudler M.), Z. Naturforsch., 1957, **12b**, № 5, 347—348 (нем.)

Получены спектры комб. расс. $H_4P_2O_5$ (I) и $Na_2H_2P_2O_5$. Полоса 1271 *см*$^{-1}$ в спектре I отнесена к вал. кол. связи P=O. Полосы 2502 и 2417 *см*$^{-1}$ отнесены к вал. кол. связи P—H; диффузный характер этих полос указывает на наличие водородных связей; полосы 940 и 1040 *см*$^{-1}$ связаны с колебаниями группы P—O—P. Сделан вывод, что безводн. I и $H_2P_2O_5^{2-}$ в водн. р-ре имеют одинаковое строение, причем каждый атом P связан с тремя атомами O и одним атомом H, образуя тетраэдрич. конфигурацию. Сообщение IX см. РЖХим, 1958, 67577
И. Качкурова

66559. **Инфракрасная спектроскопия. Этьен** (Infrared spectroscopy. Oetjen Robert A.), Кагаку, 1958, янв., прилож. 4, 129—139 (англ.)

Популярное изложение.

66560. **Интерпретация инфракрасных спектров поглощения I. Симаути Такэхико**, Кагаку-но рёйки, Kagaku-no-ryöiki, J. Japan. Chem., 1958, 12, № 1, 74—77 (японск.)

Популярное изложение.

66561. **Применение инфракрасной спектроскопии к поверхностным покрытиям. О'Нилл, Кол** (Applications of infra-red spectroscopy to surface coatings. O'Neill L. A., Cole C. P.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 9, 399—407 (англ.)

66562. **Молекулярные колебания декафторидов элементов шестой группы. Часть 1. Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния декафторидов серы и теллура. Додд, Вудуорд, Робертс. Часть 2. Расчеты силового поля для декафторида серы. Вудуорд, Робертс** (Molecular vibrations of group 6 decafluorides. Part 1. Infrared and Raman spectra of disulpuhr decafluoride and ditellurium decafluoride. Dodd R. E., Woodward L. A., Roberts H. L. Part 2. Force field calculation for sulphur decafluoride. Part 2. Woodward L. A., Roberts H. L.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 12, 1545—1556, 1557—1562 (англ.)

1. Получены ИК-спектры в области 2—25 μ газо-

образного и спектры комб. расс. жидкого S_2F_{10} (I) и Te_2F_{10}. Качественно оценена поляризация линий. Наблюдаемые частоты в спектрах отнесены к представлениям группы D_{4d}. Обсуждено отнесение основных частот к колебаниям связей и углов. Описан синтез I.

2. На основании наблюденных частот колебаний I вычислены силовые постоянные (10^5 *дн/см*): SF 4,27, SS 1,83 и SSF 0,44. Потенциальная функция U включает члены, учитывающие отталкивание всех атомов F, q — расстояние между двумя атомами F, присоединенными к одному атому S. Равновесные длины связей S—S и S—F равны 2,21 и 1,56 A, $q_0 = 2{,}21$ A. Максим. расхождение вычисленных и наблюденных частот составляет 4,8%. Три из перечисленных выше силовых постоянных определены из векового ур-ния для b_2. После их подстановки в вековое ур-ние a_1 из него найдены силовая постоянная связи S—S и ненаблюденная частота ν_3 (a_1), вычисленное значение которой равно 642 $см^{-1}$. Вычисленные силовые постоянные сопоставлены с соответствующими постоянными молекулы SF_6. Для Te_2F_{10} силовые постоянные не могли быть определены, так как неизвестны длины связей.

М. Ковнер

66563. Спектр поглощения паров $TaCl_5$ в зависимости от температуры. В и л а н д (Das Absorptionsspektrum von $TaCl_5$-Dampf in Abhängigkeit von der Temperatur. W i e l a n d K.), Chimia, 1956, **10**, № 11, 262 (нем.)

В УФ-области снимался спектр поглощения газообразного $TaCl_5$ при различных т-рах в интервале давлений от 0,05 до нескольких сот *мм* рт. ст. Кривые поглощения имеют дисперсионный вид, и с повышением т-ры происходит уменьшение максимумов поглощения и возрастание крыльев кривой поглощения. Однако измерения были недостаточно точны, чтобы сделать вывод о характере продуктов разложения.

Е. Москвитина

66564. Получение тетраметиламмониевой соли дихлорида водорода и строение иона дихлорида водорода HCl_2^-. У о д д и н г т о н (The preparation of tetramethylammonium hydrogen dichloride and the structure of the hydrogen dichloride ion, HCl_2^-. W a d d i n g t o n T. C.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1708—1709 (англ.)

Из сухого $(CH_3)_4NCl$ и сухого HCl получен $(CH_3)_4N^+HCl_2^-$ (I). При рентгеновском исследовании I из порошкограммы найдена ортромбич. ячейка с a 14,81; b 11,46; c 10,38 A; n-8. В ИК-спектре I (в области 400—4000 $см^{-1}$) не обнаружено частоты HCl при 2840 $см^{-1}$, найдены только 2 полосы, которые отнесены к иону HCl_2^- при 1180 и 1565 $см^{-1}$. Отмечено большое смещение полосы 1565 по сравнению с частотой HCl и заметное сходство спектра HCl_2^- со спектром HF_2^-. Это дает основание принять для HCl_2^- линейную симметричную структуру, в которой атом H находится посередине между двумя атомами Cl. При этом полоса 1180 $см^{-1}$ отнесена к ν_2, а 1565 $см^{-1}$ к ν_3.

М. Дяткина

66565. Инфракрасные спектры соединений осмия с азотом. Л ь ю и с, У и л к и н с о н (Infra-red spectra of osmium — nitrogén compounds. L e w i s J., W i l k i n s o n G.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, **6**, № 1, 12—13 (англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения $K[OsO_3N]$ (I), $K_2[OsCl_5N]$ (II) и $K_2Os(NO_2)_2 \cdot 3H_2O$ (III). В спектре I найдены интенсивные полосы при 858 и 890 $см^{-1}$, отнесенные к колебаниям связи Os—O, и интенсивная полоса при 1023 $см^{-1}$, отнесенная к колебаниям связи Os—N. Аналогичная полоса в спектре II наблюдается при 1073 $см^{-1}$. Правильность отнесения подтверждается тем, что в образцах, обогащенных изотопом N^{15}, в этой области спектра наблюдается изотопич. полоса, положение которой находится в соответствии с расчетами. Высокое значение частоты, по мнению авторов свидетельствует о том, что связь Os—N в значительной степени кратная. Низкие значения частоты Os—O в **I, II** по сравнению с осмиевым ангидридом и III объясняются понижением порядка связи Os—O.

В. Алексанян

66566. Изотопный эффект O^{18} в инфракрасном спектре бензофенона. Х а л ь м а н, П и н х а с (The isotope effect of ^{18}O on the infrared spectrum of benzophenone. H a l m a n n M., P i n c h a s S.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1703—1705 (англ.)

В области 830—3700 $см^{-1}$ измерены ИК-спектры естественного бензофенона и содержащего 76% O^{18}. Найдено, что спектры различаются только в области вал. кол. C = O: $\nu_{C=O^{16}} = 1664\ см^{-1}$, $\nu_{C=O^{18}} = 1635\ см^{-1}$. Вычислены молярные коэф. экстинкции $\varepsilon_{1635} = 300$ и $\varepsilon_{1664} = 360$ *л моль*$^{-1}$ $см^{-1}$.

Б. Головнер

66567. Спектроскопическое исследование соединений кремния. I. Колебательные спектры $(CH_3)_3SiOH$, $(CH_3)_3SiF$ и $(CH_3)_3SiSH$. К р и г с м а н (Spektroskopische Untersuchungen an Siliciumverbindungen. I. Die Schwingungsspektren des $(CH_3)_3SiOH$, $(CH_3)_3SiF$ und $(CH_3)_3SiSH$. K r i e g s m a n n H.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, **294**, № 3-4, 113—119 (нем.)

Исследованы ИК-спектры и спектры комб. расс. $(CH_3)_3SiOH$ (I) и $(CH_3)_3SiF$ (II) и спектр комб. расс. $(CH_3)_3SiSH$ (III). Произведено отнесение частот. Приведена схема колебательных спектров $(CH_3)_3SiX$- (X—OH, SH, F, Cl, Br, J). Приближенным методом рассчитаны силовые постоянные связей в **I, II** и **III** (*мдн*/A): SiF 6,43, SiO 4,43 и SiS 2,20. Первые 2 связи обладают значительной степенью двоесвязности (порядок связей 1,5; 1,2 и 1,0 соответственно). **II** получен действием Na_2F_2 и конц. H_2SO_4 на $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$, т. кип. 16°/760 *мм*.

В. Коряжкин

66568. Колебательные спектры алкоксисиланов и силоксанов. I. Инфракрасные спектры эфиров ортокремневой кислоты. Л а з а р е в А. Н., В о р о н к о в М. Г., Оптика и спектроскопия, 1958, **4**, № 2, 180—188

Исследуются ИК-спектры поглощения в области 7,5—14,5 μ эфиров ортокремневой к-ты типа $Si(OR)_4$, где R — CH_3, C_2H_5, C_3H_7, *н*-C_4H_9, C_2H_4Cl, *изо*-C_3H_7, *втор*-C_4H_9, *изо*-C_4H_9, $C(CH_3)_3$, $Si(CH_3)_3$, $Si(CH_2C_6H_5)_3$ и $C[OSi(CH_2C_6H_5)_3]_4$. В спектрах всех тетра-*н*-алкоксисиланов интенсивная полоса ~ 1090 $см^{-1}$ отнесена к колебанию связи Si—O. Обсуждается также идентификация полос вал. кол. связей C—O и C—C в исследованных соединениях и сходных по строению в-вах.

Ю. Егоров

66569. Частоты валентных колебаний NH_2 в первичных аминах. О р в и л л - Т о м а с, П а р с о н с, О г д е н (NH_2-stretching frequencies in primary amines. O r v i l l e - T h o m a s W. J., P a r s o n s A. E., O g d e n C. P.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1047—1049 (англ.)

На ИК-спектрометре высокой разрешающей силы измерены частоты полос симметричных (ν_s) и антисимметричных (ν_a) вал. кол. NH_2 в спектрах паров и р-ров метиламина (I), *н*-пропиламина, изопропиламина, *н*-бутиламина, анилина, α- и β-нафтиламина в CCl_4. Полосы ν_s и ν_a алифатич. аминов (кроме I) имеют частоты соответственно 3387 и 3322 ± 5 $см^{-1}$ в спектрах р-ров и 3425 ± 15 и 3340 ± 10 $см^{-1}$ в спектрах паров. У ароматич. аминов частоты выше (3476 и 3391 ± 5 в р-рах и 3487 и 3408 ± 10 $см^{-1}$ в парах), что объясняется различием в гибризации орбит атома азота, участвующих в образовании связей N—H, sp^3 — в случае алифатич. аминов и sp^2 — в ароматических. Увеличение s-характера связей N—H у ароматич. аминов приводит к большей их прочности и к росту силовой постоянной. Найдено, что полоса ν_s намного более интенсивна, чем ν_a. Авторы полагают, что это разли-

чие связано с изменением гибридизации в процессе симметричных колебаний NH_2-групп, в результате чего происходит изменение диполя неподеленной пары электронов азота и увеличение $d\mu/dQ$. В. Алексанян

66570. **Инфракрасные полосы поглощения деформационных колебаний групп NH и NH_2 в гидразидах карбоновых кислот.** Преворшек (Bandes d'absorption infrarouges dues à des vibrations de déformation des groupes NH et NH_2 chez les hydrazides d'acides carboxyliques. Prevoršek Dušan), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 23, 2041—2044 (франц.)

Изучены ИК-спектры поглощения гидразидов карбоновых к-т R—CONHNH (R — H, CH_3, *н*-$C_{10}H_{21}$—C_6H_4—, α-пиридил, C_6H_5—$(CH_2)_5$—, *транс*-C_6H_5—CH=CH—), и их дейтероаналогов. В области спектра 1300—1660 *см*$^{-1}$ обнаружены 3 интенсивные полосы: 1660, 1560 и 1350 *см*$^{-1}$, на которые существенно влияет дейтерирование гидразидной группы. 1-я полоса отнесена к деф. кол. NH_2. 2-я полоса при дейтерировании смещается до 1430 *см*$^{-1}$, а 3-я полностью пропадает Автор. полагает, что эти 2 полосы обусловлены колебаниями группы NH, связанными с асимметричными колебаниями группы —C(O)N. При дейтерировании связь между этими колебаниями ввиду изменения частот в значительной мере ослабляется, что приводит к исчезновению одной из полос. В. Алексанян

66571. **Инфракрасные спектры перфторуглеродных шестифтористой серы и циклических нитридов.** Халперн, Голденсон (Infrared spectra of perfluorocarbon derivatives of sulfur hexafluoride and cyclic nitrides. Halpern Ernest, Goldenson Jerome), Appl. Spectroscopy, 1957, 11, № 4, 173—176 (англ.)

Измерены ИК-спектры в области 2—15 μ следующих фторорганич. соединений: ди-(перфторэтил)-тетрафторсульфида (I), β-[ди-(перфторэтиламино)]-перфторэтилпентафторсульфида (II), 1-трифторметилперфтор- (III), перфтор-4-пропил- (IV), перфтор-4-изопропилпиперидина (V), перфтордипиперидила (VI), перфтордиэтиламиноциклогексана и трифторметилиминперфтормасляного альдегида (VII). У всех насыщ. соединений отсутствуют полосы поглощения в области выше 7 μ. VII имеет интенсивную полосу 5,6 μ (вал. кол. C=N). У I и II атом F, присоединенный к атому S, вызывает повышение интенсивности полосы вал. кол. связи C—S (14,2—16,7 μ). Для циклич. нитридов (III — VI) не установлено определенной связи между строением и поглощением в ИК-области. Б. Головнер

66572. **Исследование колебательных частот связи C=O в бензойной кислоте.** Чжан Чжи-сань, Тан Фу-хай, Ули сюэбао, Acta phys. sinica, 1956, 12, № 2, 182—184 (кит.)

66573. **Изучение инфракрасных спектров эфедрина и родственных соединений. I. О различии между пространственно-изомерными эфедринами. II. Инфракрасные спектры диастереоизомерных эфедринов в области 3 μ. III Инфракрасные спектры диастереоизомерных N-метилэфедринов и 1,2-дифенил-2-метиламиноэтанолов-1 в области 3 μ.** Кандзава (Studies on the infrared spectra of ephedrine and related compounds. I. On the discrimination between diastereoisomeric ephedrines. II. Infrared spectra of diastereoisomeric ephedrines in 3 micron region. III. Infrared spectra of diastereoisomeric N-methylephedrines and 1,2-diphenyl-2-methylaminoethanols (I) in 3 micron region. Kanzawa Tokunosuke), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 3, 398—403; № 4, 479—485; № 5, 604—608 (англ.)

I. Исследованы ИК-спектры поглощения различных пространственных изомеров эфедрина (право- и левовращающие эфедрины, их производные и рацемич. смеси) в кристаллич. состоянии и в р-рах $CHCl_3$ и CCl_4. Установлен ряд характерных особенностей, позволяющих отличать изомеры по их спектрам. Спектры оптически активных модификаций заметно отличаются от спектров рацемич. смесей. Однако псевдоэфедрин, N-бензолпсевдоэфедрин, *о*-бензолпсевдоэфедрин-HCl и оба стереоизомера 1-хлорзамещ. эфедрина дают одинаковые спектры для обеих оптически активных компонент. В спектрах р-ров в CCl_4 найдена широкая полоса 3329—3466 *см*$^{-1}$, приписанная внутримолекулярным водородным связям; в нормальном эфедрине (I) эти связи слабее, чем в псевдоэфедрине (I′). В. Е.

II. Наличие в ИК-спектрах I и I′ полос поглощения OH-группы, не участвующей в водородной связи (внутримолекулярной), объясняется тем, что часть молекулы имеет *транс*-конформацию (относительно HO- и $NHCH_3$-групп). Предположение, что I и I′ в р-рах представляют собой смесь поворотных изомеров, подтверждается появлением большого числа полос поглощения в ИК-спектрах р-ров в $CHCl_3$ по сравнению с наблюдаемыми в кристаллич. состоянии. Исходя из этих соображений, автор объясняет и различие значений величин Δν для обоих диастереоизомеров (168 *см*$^{-1}$ для I, 203 *см*$^{-1}$ для I′). Д. Б.

III. Изучены в различных р-рителях (CCl_4, $CHCl_3$, C_6H_6 и в тройной смеси с CCl_4 и триэтиламином) при различных конц-иях ИК-спектры поглощения нормальных и псевдоформ N-метилэфедринов (соответственно II и II′) и 1,2-дифенил-2-метиламиноэтанолов-1 (III и III′). Проведено сравнение со спектрами I и I′. Установлено наличие во всех соединениях внутримолекулярной водородной связи типа OH...N. Смещение Δν полос поглощения связанных OH-групп относительно полосы свободных OH-групп, являющееся мерой стабильности водородной связи, равно 157, 238, 151 и 193 *см*$^{-1}$ для II, II′, III и III′ соответственно (р-р в CCl_4). Бо́льшие значения для псевдоизомеров объясняются сталкиванием близко расположенных метильных и фенильных групп. Уменьшение Δν в ряду нормальных изомеров объясняется тем, что кроме сил притяжения, обусловливающих водородную связь, между OH- и $N(CH_3)_2$-группами могут действовать и силы отталкивания ввиду больших размеров этих групп по сравнению с $NHCH_3$. Полосы свободных OH-групп указывают на присутствие *транс*- и *гош*-изомерных форм. Полоса свободной OH-группы для III оказывается двойной (3617 и 3587 *см*$^{-1}$). Аналогичный эффект наблюден и для 1,2-дифенил-2-аминоэтанола-1. Расщепление, по-видимому, имеет резонансный характер. Объяснение расщепления притяжением протона фенильной группы не согласуется со спектром бензилфенилкарбинола, у которого в разб. р-ре в CCl_4 наблюдается лишь одна полоса Δν 3610 *см*$^{-1}$. В. К

66574. **Инфракрасные спектры некоторых стероидов.** Морсильо, Винос-Альдама (Espectros infrarrojos de algunos esteroides. Morcillo J., Vinós Aldama J. A.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1957, B53, № 2, 145—160 (исп.; рез. англ.)

В области 700—3700 *см*$^{-1}$ изучены ИК-спектры холевой дизоксихолевой, гиодезоксихолевой (I), 3-окси-6-кетохолановой и 3,6-дикетохолановой к-т, метилового эфира I, 3α,6α,24-триокси-24,24-дифенилхолана (II), 3α,6α-диацетилпроизводного II, 3α,6α-диацетокси-24,24-дифенилхолена-Δ^{23}, тестостерона, прогестерона, Δ^5-прегненолона, Δ^4,3,17-андростендиона, сарсасапогенина (III), холестерина (IV), ацетатов III и IV и $\Delta^{3,5}$-холестадиенона-7 в виде таблеток с KBr и пленок, частично также в виде р-ров CS_2 и суспензий. Найдено, что техника приготовления образцов оказывает заметное влияние на спектры; обсуждаются причины этого. Подробно обсуждаются отнесение наблюденных полос

поглощения и влияние стереохим. факторов на спектры. А. Сергеев

66575. **Исследование некоторых окислительных реакций целлюлозы методом инфракрасной спектроскопии.** Ермоленко И. Н., Жбанков Р. Г., Иванов В. И., Леншина Н. Я., Иванова В. С., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 2, 249—251

Исследован процесс окисления целлюлозы по изменению интенсивности полосы поглощения при 7 μ, обусловленной деформационными колебаниями метиленовых групп. Найдено, что на 1-й стадии окисления целлюлозы окислами азота наряду с накоплением карбоксильных групп имеет место образование некарбоксильных промежуточных продуктов. Установлено, что окисление целлюлозы перйодатом натрия, в согласии с хим. данными, сопровождается частичным окислением у 6-го кислородного атома. Полоса поглощения при 11 μ может быть использована для определения содержания альдегидных групп в диальдегидцеллюлозе в связанной форме. В. Алексанян

66576. **Резонансы в молекулярных пучках при осциллирующих полях с пространственно неоднородными амплитудой и фазой.** Рамзи (Molecular beam resonances in oscillatory fields of nonuniform amplitudes and phases. Ramsey Norman F.), Phys. Rev., 1958, 109, № 3, 822—825 (англ.)

Предложен метод вычисления на электронной счетной машине резонансных кривых для мол. пучков в случае осциллирующего поля с произвольным распределением амплитуды и фазы вдоль траектории пучка. Рассмотрен случай наложения нескольких разных полей. Н. Кузнецов

66577. **Пересечение резонансных частот протонов и ядер хлора в парадихлорбензоле.** Гольдман (Croisement des fréquences de résonance nucléaire des chlores et des protons dans le paradichlorobenzène. Goldman Maurice), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 7, 1038—1040 (франц.)

В монокристаллах парадихлорбензола (I) при комнатной т-ре время протонной спин-решеточной релаксации исчисляется минутами, а время релаксации ядер хлора, из-за квадрупольной связи очень коротко. Когда частота протонного резонанса становится равной частоте одного из переходов между подуровнями энергии ядер хлора, обмен энергией между протонами и решеткой происходит также через квадрупольные связи ядер Cl, и время протонной релаксации укорачивается; в этих условиях намагничение протонов возникает быстро. Поэтому из опытов по поляризации протонов в I авторам удалось установить частоты квадрупольного резонанса ядер хлора (при т-ре 35°): $\nu_Q^{35} = 34{,}28$, $\nu_Q^{37} = 27{,}07$ ($\pm$ 0,06) *Мгц*. К. Валиев

66578. **Исследование вращательного спектра RbF методом электрического резонанса.** Лью, Моррис, Гейгер, Эйсингер (Rotational spectra of RbF by the electric resonance method. Lew H., Morris D., Geiger F. E., Jr, Eisinger J. T.), Canad. J. Phys., 1958, 36, № 2, 171—183 (англ.)

Методом электрич. резонанса в мол. пучках исследованы вращательные спектры молекул $Rb^{85}F$ и $Rb^{87}F$. Обнаружены линии при переходах $J = 0 \rightarrow J = 1$ (J — вращательное квантовое число) для трех колебательных подуровней $v = 0{,}1$ и 2 молекулы $Rb^{85}F$ и для подуровня $v = 0$ молекулы $Rb^{87}F$. Каждому из переходов $(v,\ J = 0) \rightarrow (v,\ J = 1)$ соответствуют 3 линии, возникающие из-за расщепления подуровня $(v,\ J = 1)$ под влиянием квадрупольного взаимодействия ядер Rb с электронной оболочкой. Дублетное расщепление за счет сверхтонкого магнитного взаимодействия спинов F^{19} с вращательным магнитным моментом молекулы не удалось разрешить. Определены значения мол. постоянных RbF. Константа квадрупольного взаимодействия ядер Rb в состоянии с $J = 1$ равна для $Rb^{85}F$ 70,340 $\pm$ 0,030 и 69,543 $\pm$ 0,060 *Мгц* в колебательных состояних $v = 0$ и 1 соответственно и для $Rb^{87}F$ 34,024 $\pm$ 0,040 *Мгц* в колебательном состоянии $v = 0$. Отношения квадрупольных моментов и масс ядер Rb^{85} и Rb^{87} равны соответственно 2,0673 $\pm$ $\pm$ 0,0030 и 0,9770148 $\pm$ 0,0552. Значения вращательных констант (в *Мгц*): $Rb^{85}F: Be \approx Y_{01} = 6315{,}639 \pm 0{,}036$; $\alpha_e \approx Y_{11} = 45638 \pm 0{,}017$; $\gamma_e \approx Y_{21} = 0{,}094 \pm 0{,}007$; $Rb^{87}F: B_e \approx Y_{01} = 6289{,}098 \pm 0{,}036$, $\alpha_e \approx Y_{11} = 45{,}350 \pm 0{,}017$, $\gamma_e \approx Y_{21} = 0{,}094 \pm 0{,}007$. Равновесное расстояние между ядрами Rb — F равно $2{,}26554 \pm 0{,}00005 \cdot 10^{-5}$ Å. Электрич. дипольный момент молекулы $Rb^{85}F$ в колебательном состоянии $v = 0$, определенный путем измерения штарк-эффекта, равен 8,80 $\pm$ $\pm$ 0,10 эл.-ст. ед. К. Валиев

66579. **Влияние квадрупольной релаксации на мультиплеты ядерного магнитного резонанса.** Попл (The effect of quadrupole relaxation on nuclear magnetic resonance multiplets. Pople J. A.), Molec. Phys., 1958, 1, № 2, 168—174 (англ.; рез. франц., нем.)

Излагается теория уширения линий ядерного магнитного резонанса (ЯМР), обусловленного квадрупольной спин-решеточной релаксацией. В случае достаточно медленных процессов релаксации величины уширения много меньше расстояний между компонентами мультиплетов, возникших в результате спин-спинового взаимодействия ядер со спинами $I = {}^1/_2$ и $I > {}^1/_2$. Ширина линий в мультиплете для ядра с $I = {}^1/_2$ будет определяться в основном временем τ_m существования m-й ориентации ядра с $I > {}^1/_2$. Величины τ_m рассчитаны по методу Бломбергена (Bloembergen N. и др., Phys. Rev., 1948, 73, 679). Уширения в мультиплетах ядер с $I > {}^1/_2$ определяются временем квадрупольной спин-решеточной релаксации. Соответствующие вычисления проведены лишь для случая $I = 1$. Предсказания теории согласуются с измерениями уширений в мультиплетах ядер H^1 и N^{14} в NH_3. В случае быстрых релаксационных процессов, как показывает расчет (для $I = 1$), форма контуров линий зависит от параметра $\eta = 10\pi T_1 J$ (T_1 — время спин-решеточной релаксации; J — константа спин-спиновой связи). С уменьшением η происходит расплывание максимумов с сужением линии; при $|\eta| = 1$ получается одиночная узкая линия. Л. Крушинский

66580. **Простая установка для изучения двойного магнитного резонанса. Изучение угля.** Мочан, Эрб, Иберсфельд (Un dispositif simple pour l'étude des doubles résonances magnétiques. Application au charbon. Motchane Jean-Loup, Erb Edmond, Uebersfeld Jean), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 12, 1833—1835 (франц.)

Описана установка для одновременного возбуждения электронного и ядерного резонанса, в которой радиочастотная катушка помещена внутрь резонансной полости, благодаря чему добротность полости существенно не понизилась. Наблюден эффект Оверхаузера в бензоле, содержащем порошок угля; при возбуждении электронного резонанса в угле резонансный сигнал от протонов бензола возрастает в 10 раз. К. Валиев

66581. **Кристаллическое поле и ковалентная связь в октаэдрических комплексах переходных элементов.** Пуле (Champ cristallin et liaison covalente dans les complexes octaédriques d'éléments de transition. Poulet Henri), J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 3, 258—261 (франц.)

Успехи в применении метода электронного парамагнитного резонанса к изучению электронной структуры октаэдрич. комплексов переходных элементов. Библ. 17 назв. По резюме автора

66582. Парамагнитный резонанс тербия в нитрате. Санадзе Т. И., Колач М., Цинцадзе Г. А., Пизикис институтис шромеби. Сакартвелос ССР Мецниэребата Академиа, Тр. Ин-та физ. АН ГрузССР, 1957, 5, 271

При т-ре 13° K на частотах 8970 и 9870 *Мгц* наблюдался спектр парамагнитного резонанса ионов Tb^{3+}, заменивших 0,1% ионов La^{3+} в монокристалле нитрата лантана, состоящий из четырех линий сверхтонкой структуры (спин ядра изотопа Tb^{159} равен $^3/_2$). Получены следующие значения констант спин-гамильтониана $H = g_z \beta H_z S_z + A_z S_z I_z + \Delta_x S_x + \Delta_4 S_4$: $g_z = 18,0 \pm 0,4$, g_x, $g_y < 1$, $A_z = 0,212 \pm 0,005$ *см*$^{-1}$, $\Delta = (\Delta_x^2 + \Delta_y^2) = 0,210 \pm 0,007$ *см*$^{-1}$. В интервале т-р 13—18° K ширина линии линейно зависит от т-ры.

К. Валиев

66583. Парамагнитное резонансное поглощение в хлоридах урана (3+) и спин, магнитный дипольный момент и электрический квадрупольный момент ядра U^{233}. Дорен, Хатчисон, Ван (Paramagnetic resonance absorption in uranium (III) chloride and the nuclear spin, magnetic dipole moment, and electric quadrupole moment of uranium-233. Dorain Paul B., Hutchison Clyde A., Jr, Wong Eugene), Phys. Rev., 1957, **105**, № 4, 1307—1309 (англ.)

При частоте $2,32 \cdot 10^{10}$ *гц* и т-ре 4,2° K изучен спектр электронного парамагнитного резонанса в кристаллах $LaCl_3$, содержащих 0,01% U^{233}. Спин ядра U^{233} равен $^5/_2$, в соответствии с чем наблюдается 6 линий сверхтонкой структуры, когда магнитное поле параллельно оси *c* кристалла; эти линии возникают при переходах $\Delta m = 0$ (m — магнитное квантовое число спина ядра). При другой ориентации поля возникают, помимо указанных, линии, соответствующие переходам $\Delta m = \pm 1, \pm 2$. Наблюдавшийся спектр интерпретирован спин-гамильтонианом с эффективным спином $^1/_2$ при следующих значениях констант: $g_{\parallel} = 4,153 \pm 0,005$, $g_{\perp} = 1,520 \pm 0,002$, $|A| = 378,6 \pm 1,2$, $|B| = 123,6 \pm 1,0$, $|P| = 9,9 \pm 1,0$ (константы магнитной и квадрупольной связи A, B, P в 10^{-4} *см*$^{-1}$). Путем сравнения полученных значений констант с теоретич. определены магнитный дипольный μ_N и электрич. квадрупольный моменты Q для ядра U^{233}. Значения μ (в μ (ядерн.)) и Q, полученные соответственно из A, $g_{\parallel}$ и B, $g_{\perp}$, приведены отдельно и сравниваются с аналогичными константами для ядра U^{235}: из $|A|$, $g_{\parallel}$ $|\mu_N{}^{233}| = 0,54$, $Q^{233} = 3,5 \cdot 10^{-24}$ *см*^{2}, $\mu_N{}^{235} / \mu_N{}^{233} = 0,651 \pm 0,002$, $Q^{235} / Q^{233} = 0,17 \pm 0,20$; те же величины из $|B|$, $g_{\perp}$ 0,48, $3,3 \cdot 10^{-24}$ *см*^{2}, $0,663 \pm 0,012$, $1,17 \pm 0,20$.

К. Валиев

66584. Парамагнитное резонансное поглощение в двух солях меди на волнах 5,4 и 6,6 *мм*. Оно, Оцука (Paramagnetic resonance absorption in two copper salts at wavelengths of 5.4 mm and 6.6 mm. Ono Kazuo, Ohtsuka Mieko), J. Phys. Soc. Japan, 1958, 13, № 2, 206—209 (англ.)

При комнатной т-ре на волнах 5,4 и 6,6 *мм* изучен спектр электронного резонанса в монокристаллах $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (I) и $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ (II). В единичной ячейке кристалла I имеются 2 неэквивалентных иона, угол между магнитными осями которых γ_1 и γ_2 равен ~82°; поле H лежало в плоскости γ_1—γ_2. При $\Theta < 15°$ (Θ — угол между направлением внешнего поля и внешней биссектрисой угла γ_1—γ_2) наблюдается одна линия; ее ширина ΔH минимальна при $\Theta = 0$ (~100 *э*) и быстро увеличивается с ростом Θ; при $\Theta = 15°$ разрешаются 2 линии, ΔH которых при $\Theta = 45°$ равны 650 ± 50 (для пика в меньших полях) и 740 ± 50 *э*. *g*-Факторы линий максимальны для направлений γ_1 и γ_2: $g_{II} = 2,46$ и $g_{I} = 2,06$. В кристаллах II в единичной ячейке имеются 2 неэквивалентных иона в положениях (000) и ($^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$); внешнее поле лежало в плоскости *a*—*a*. Когда $H \| a$, наблюдается одна линия с $\Delta H = 100$ *э*; если направить поле вдоль биссектрисы угла *a*—*a*, появляются 2 линии с $\Delta H = 1150$ и 920 *э*; $g_{II} = 2,38$, $g_{I} = 2,06$. Вычисленная дипольная ΔH в I равна 450 *э*, в II — 380 *э*. Аномально большое ΔH, обнаруженное в опытах, объясняется сильным обменным взаимодействием между двумя неэквивалентными ионами, найденными путем сравнения с теоретич. ф-лами; обменная частота в I равна $1,1 \cdot 10^{10}$ *гц* и в II $10 \cdot 10^{10}$ *гц*.

К. Валиев

66585. Электронный спиновой резонанс и электронная структура трифенилметила. Адам, Уэйсман (Electron spin resonance and electronic structure of triphenylmethyl. Adam F. C., Weissman S. I.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 9, 2057—2059 (англ.)

Исследованы спектры парамагнитного резонанса твердых р-ров трифенилметила в трифениламине. Спектр $(C_6H_5)_3C^{12}$ содержит одиночную линию, спектр $(C_6H_5)_3C^{13}$ — две широкие линии, отстоящие друг от друга на 45 *э*, причем это расстояние и ширина компонент не зависят от т-ры в интервале 4—300° K. Из измерений анизотропной части сверхтонкого расщепления, обусловленного магнитным взаимодействием ядер C^{13} с неспаренным электроном, определено значение спиновой плотности последнего на метильном атоме углерода; наиболее вероятное значение 0,68 (за единицу принято значение спиновой плотности на атоме водорода в основном состоянии). Теоретич. анализ по методу МО приводит к качественно неправильным выводам о распределении спиновой плотности. В то же время расчеты по методу валентных связей хорошо согласуются с экспериментом.

Л. Крушинский

66586. О влиянии кислорода на парамагнитное резонансное поглощение в αα-дифенил-β-пикрилгидразиле. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., Докл. АН СССР, 1958, **118**, № 4, 738—739

Обнаружено сильное влияние O_2 на форму линии парамагнитного резонанса в αα-дифенил-β-пикрилгидразиле, взятом в виде свежерастертого мелкокристаллич. порошка. При давлении воздуха $9 \cdot 10^{-4}$ *мм* рт. ст. (O_2 практически отсутствует) ширина линии ΔH лишь немного уменьшается при нагревании от ~100 до ~400° K, оставаясь близкой к 2 *э*; при давлении воздуха 760 *мм* рт. ст. (в присутствии O_2) ΔH равна 7—10 *э* при $T \leqslant 250°$ K и убывает до 2—3 *э* в интервале т-р 250—300° K. Температурные изменения ΔH в крупнокристаллич. образцах, а также в порошках в атмосфере азота очень малы, как и в отсутствие O_2; NO_2 действует аналогично O_2. Наблюдаемые явления объясняются адсорбцией молекул парамагнитного газа на поверхности образца; при этом образуется двумерный газ (или жидкость); изменение ΔH в интервале 250—300° K объясняется изменением характера движения двумерного газа.

К. Валиев

66587. Магнитный резонанс на ядрах парамагнитных атомов. Валиев К. А., Ж. эксперим. и теор. физ., 1957, **33**, № 4, 1045—1047

Проведено теоретич. исследование возможности наблюдения магнитного резонанса в ионных кристаллах на ядрах парамагнитных атомов группы железа и редких земель. Показано, что резонансное поглощение этого рода можно обнаружить при помощи существующей аппаратуры, если ширина линии достаточно узка. Проделаны расчеты вероятностей ядерных релаксационных переходов для ионов Cr^{3+}, V^{3+} и Ni^{2+}, а также для кристаллов этилсульфатов редкоземельных элементов. Наиболее интересно применение метода ядерного резонанса на парамагнитных атомах для исследования спин-решеточного взаимодействия в кристаллах в случаях, когда прямые изме-

рения времени электронной релаксации невозможны из-за его малости (в солях редкоземельных элементов и в некоторых солях ионов группы железа). Этот метод можно также применять для точного определения констант магнитной и квадрупольной связи ядер парамагнитных атомов. А. Осипов

66588. Влияние некоторых парамагнитных ионов на магнитное резонансное поглощение в спиртах. Филлипс, Луни, Икэда (Influence of some paramagnetic ions on the magnetic resonance absorption of alcohols. Phillips W. D., Looney C. E., Ikeda C. K.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 6, 1435—1436 (англ.)

Обнаружено аномальное хим. смещение (ХС) магнитного резонанса протонов в спиртах, образующих комплексы с парамагнитными ионами. Исследовались р-ры $CoCl_2$ в *н*-пропаноле $HO—CH_2^a—CH_2^b—CH_3^c$ (I) и *н*-гексаноле $HO—CH_2^a—CH_2^b—CH_2^c—CH_2^c—CH_2^c—CH_3^c$ (II). Величина $d\delta/dc$ (δ — ХС протонного резонанса в *мгс*, *с* — конц-ия $CoCl_2$ в *моль/л*) в I для протонов неэквивалентных групп CH_2^a, CH_2^b и CH_2^c соответственно равна 51,9; 115 и 129, а в II 5,4; 105 и 130 (внешнее магнитное поле $H = 7050$ *гс*, частота $\nu = 30$ *Мгц*, т-ра 23°). Эти данные не согласуются с обычной теорией ХС в р-рах парамагнитных солей: ф-ле Дикинсона (Dickinson W. C., Phys. Rev., 1951, **81**, 717) удовлетворяют только протоны CH_3-группы в I и $CH_2CH_2CH_2CH_3$-группы в II. Аналогичные результаты получены для р-ров $MnCl_2$ в метаноле, где ХС меньше, чем следует из ф-лы Дикинсона. Авторы объясняют аномальное ХС магнитного резонанса протонов в спирт. р-рах $CoCl_2$ и $MnCl_2$ образованием связи между ионом металла и молекулой спирта, приводящей к делокализации неспаренных электронов и созданию конечной плотности их на протонах (для $CoCl_2$ ХС можно также объяснить анизотропией *g*-фактора ионов Co^{2+}). Нормальный характер ХС протонного резонанса в спирт. р-рах $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ объясняется тем, что 4*f*-электроны Ce^{3+} не участвуют в образовании связей в спиртовых комплексах. А. М.

66589. Измерение магнитных и электрических моментов ядер и их значение для оценки состояния химической связи. Бак, Хансен-Нюгор (Messung von magnetischen und elektrischen Kernmomenten und ihre Bedeutung für Aussagen über den chemischen Bindungszustand. Bak Børge, Hansen-Nygaard Lise), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 8, 895—900 (нем.)

Краткое изложение основных понятий теории ядерного магнитного резонанса, в особенности протонного резонанса и химич. сдвигов, а также ядерного квадрупольного резонанса, со значительным числом примеров. Библ. 14 назв. Д. Б.

66590. Ядерный магнитный резонанс метана, адсорбированного двуокисью титана. Фускилло, Рентон (Nuclear magnetic resonance of methane absorbed on titanium dioxide. Fuschillo N., Renton C. A.), Nature, 1957, **180**, № 4594, 1063—1064 (англ.)

Измерения ширины линии (ШЛ) протонного резонанса метана использованы для изучения движения адсорбированных на поверхности двуокиси титана молекул метана. Полученные результаты сравниваются с измерениями ШЛ в твердом метане, которая остается равной 5,7 *э* в интервале т-р 15—60° К, не изменяясь и при т-ре λ-перехода (20,4° К). При т-рах выше 60° К ШЛ быстро убывает. Такое изменение ШЛ с т-рой показывает, что даже ниже точки λ-перехода существует сужающее быстрое движение, заключающееся в переориентации молекул между эквивалентными положениями. Дополнительное сужение линии при $T > 60°$ К вызвано более быстрой диффузией, возникающей вблизи точки плавления (90° К). На адсорбированном метане получены следующие результаты. Если толщина слоя меньше мономолекулярного, то ШЛ равна 4,1 *э* при $T < 20,4°$ К и быстро спадает за точкой λ-перехода. Когда метан лежит слоем больше мономолекулярного (3,9 слоя), то удается различить 2 пика — один, более интенсивный, имеет такую же ШЛ и также изменяется с т-рой, как в случае твердого метана; ШЛ второго пика равна 0,9 *э* при $T = 20,8°$ К и быстро спадает за точкой λ-перехода. Эта слабая линия обязана, по-видимому, протонам молекул, образующих поверхностный слой: в этом слое диффузия может возникнуть при более низких, чем во внутренних слоях, т-рах. К. Валиев

66591. Исследование структуры нитрогуанидина с помощью протонного магнитного резонанса. Ричардс, Йорк (A proton magnetic resonance investigation of the structure of nitroguanidine. Richards R. E., Yorke R. W.), Trans. Faraday Soc., 1958, **54**, № 3, 321—326 (англ.)

Считается установленным, что из двух ф-л, предлагавшихся для нитрогуанидина I: $O_2N—N=C(NH_2)_2$ (А) и $HN=C(NH_2)NHNO_2$ (Б) — справедливой является ф-ла А. С целью получения дополнительных данных о структуре I авторы наблюдали протонный магнитный резонанс в монокристаллах I при 20 и 90° К. Поскольку второй момент (ВМ) кривой поглощения (КП) не меняется при переходе от 90 к 20° К, можно считать, что при этих т-рах кристаллич. решетка I является жесткой. КП имеет центральный минимум; это говорит о том, что в молекуле I все протоны сгруппированы парами. Это соответствует ф-ле А, так как согласно ф-ле Б имеются 2 одиночных протона. Сравнивая форму эксперим. КП с теоретической, авторы нашли, что расстояние между протонами, образующими пару, равно 1,762 ± 0,010 А; после оценки амплитуды остаточных крутильных колебаний молекул I и внесения соответствующей поправки получается 1,771 ± 0,011 А. Имеющихся данных о структуре кристаллов I недостаточно для того, чтобы вычислить расстояния Н—Н и N—Н по величине ВМ. Однако, используя сведения о структуре в-в, родственных I, авторы получили для Н—Н 1,760 ± 0,010 А. Теоретич. оценка ВМ для ф-л Б дает величину 10,8 $гс^2$, сильно отличающуюся от экспериментальной (17,65 $гс^2$), что также говорит в пользу ф-лы А. Л. Ш.

66592. Химическое смещение в ионах $C_5H_5^-$ и $C_7H_7^+$ и модель свободных электронов. Лето, Коттон, Уо (Chemical shifts in $C_5H_5^-$ and $C_7H_7^+$ ions: the free electron model. Leto J. R., Cotton F. A., Waugh J. S.), Nature, 1957, **180**, № 4593, 978-979 (англ.)

Химическое смещение протонного резонанса в ароматич. в-вах, состоящих из колец C_6H_6, удается количественно объяснить с помощью модели свободных электронов, движущихся вокруг ароматич. колец. Опыты авторов показали, что эта модель не объясняет наблюдаемых в ароматич. ионах $C_5H_5^-$ и $C_7H_7^+$ значений хим. смещения. 1 *М* р-р $C_5H_5^-(Na^+)$ в тетрагидрофуране дает смещение (относительно протонной линии в чистой воде) +0,62 ± 0,05 по сравнению с вычисленным по модели свободных электронов +2,26. Аналогично, смещение в метанольном р-ре $C_7H_7^+(Br^-)$ равно +4,67 ± 0,05 по сравнению с вычисленным значением +3,15. Авторы полагают, что такие большие расхождения вряд ли могут быть вызваны влиянием р-рителя; из-за различия общего числа электронов у иона и нейтр. кольца C_6H_6 возникают большие различия в электронной плотности на протонах, что приводит к отклонению от модели свободных электронов. К. Валиев

66593. О показателе преломления воздуха в види-

мой области спектра. Масуи (Note sur l'indice de réfraction de l'air dans le spectre visible. Masui Toshiro), Rev. optique, 1957, **36**, № 6, 281—284 (франц.; рез. англ.)

Выведена ф-ла для точного вычисления показателя преломления воздуха в видимой области спектра в зависимости от т-ры, атмосферного давления, упругости паров воды и конц-ии углекислого газа. Ф-ла дает точность, необходимую для практич. интерферометрии. Г. Неуймин

66594. **Соотношение между оптическими и термодинамическими свойствами насыщенных парафиновых углеводородов. Натт** (Relation between the optical and thermodynamic properties of saturated paraffinic hydrocarbons. Nutt C. W.), Nature, 1956, **178**, № 4528, 319—320 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 23899.

66595. **Молекулярные рефракции некоторых классов алкилтиофенов и алкилтиациклоалканов. Маслов П. Г., Клочихин А. А.**, Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 3, 835—838

Предлагаются единые ф-лы для вычисления мол. рефракций R_D (для D-линии натрия) некоторых алкилтиофенов и алкилтиациклоалканов. По мнению авторов, приведенные ф-лы могут дать точность расчетов R_D 0,2—0,3%. С. Бацанов

66596. **Оптическое вращение и геометрическая структура. Уиффен** (Optical rotation and geometrical structure. Whiffen D. H.), Chemistry and Industry, 1956, № 37, 964—968 (англ.)

66597. **Изучение зависимости оптической активности от химического строения. Часть XLVIII. Вращательная дисперсия метил-, этил-, фенил-, *о*-толил-, *п*-толил-, α-нафтил- и β-нафтил-*d*-камфар-β-сульфонатов. Сингх, Сарма** (Studies on the dependence of optical activity on chemical constitution. Part XLVIII. The rotatory dispersion of methyl, ethyl, phenyl, *o*-tolyl, *p*-tolyl, α-naphthyl and β-naphthyl *d*-camphor-β-sulphonates. Singh Bawa Kartar, Sarma S. Ramagopala), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 11, 787—797 (англ.)

Приведены результаты измерений оптич. вращательной способности 1%-ных р-ров семи эфиров *d*-камфар-β-сульфокислоты в семи р-рителях. Измерения проводились при т-ре 35% в интервале длин волн от 4358 до 6708 Å. За небольшими исключениями оптич. вращательная способность р-ра уменьшалась с ростом диэлектрич. постоянной р-рителя. Дисперсия оптич. активности хорошо описывалась во всех случаях одночленным ур-нием Друде $K/\lambda^2-\lambda_0^2$ со следующими значениями характеристич. длин волн λ_0 (в Å): метиловый эфир в бензоле (I) 3123, в хлороформе (II) 3195, в этилацетате (III) 3116, в пиридине (IV) 3293, в ацетоне (V) 3195; в этиловом спирте (VI) 3142, в метиловом спирте (VII) 3198, этиловый эфир: I 3065, II 2922, III 2917, IV 3442, V 3195, VI 3318, VII 3051; фениловый эфир: I 2600, II 3068, III 3135, IV 3232, V 3066, VI 3196, VII 3258, *о*-толиловый: I 3135, II 3231, III 3217, IV 3266, V 3241, VI 3178, VII 3162; *п*-толиловый: I 3014; II 3231, III 3152, IV 3239, V 3345, VI 3251, VII 3124; α-нафтиловый: I 2985, II 3047, III 2990, IV 2989, V 3302, VI 3402, VII 3163; β-нафтиловый: I 2896, II 3165, III 3057, IV 3152, V 3113, VI 3148, VII 3113. Только в 7 случаях из 49 λ_0 близка к характеристич. длине волны хромофорной группы $>C=O$ ~ 2800 Å. Вращательная способность пара-изомеров во всех р-рителях ниже, чем у орто-изомеров. Часть XLVII, РЖХим, 1958, 63490. Э. Бютнер

66598. **Парахоры и молекулярное строение некоторых алкоксидов металлов. Брэдли, Преведору, Суонуик, Уордло** (Parachors and molecular structure of some metal alkoxides. Bradley D. C., Prevedorou C. C. A., Miss, Swanwick J. D., Wardlaw W.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1010—1014 (англ.)

Определены в интервале т-р 25—40° уд. вес и поверхностное натяжение $Ti(OR)_4$, ($R - C_2H_5$, *н*-C_3H_7, *н*-C_4H_9, *трет*-C_4H_9, $C(CH_3)_2C_2H_5$, $C(CH_3)_2$—*н*-C_3H_7, $C(CH_3)(C_2H_5)_2$); $Zr(OR)_4$, (R — *трет*-C_4H_9, $C(CH_3)_2C_2H_5$, $C(CH_3)_2$—*н*-C_3H_7, $C(CH_3)(C_2H_5)_2$); Sn, $(OR)_4$ ($R - C(CH_3)_2C_2H_5$, $C(CH_3)_2$—*н*-C_3H_7), $Ce(OR)_4$ ($R - C(CH_3)(C_2H_5)_2$, $C(C_2H_5)_3$) и $Th[OC(C_2H_5)_3]_4$. Из полученных данных вычислены парахоры для групп $M(O_4)$. Парахоры групп $M(O_4)$ в ряду алкоксидов одного и того же металла зависят от R, увеличиваясь от алкоксидов с нормальным строением цепи R к алкоксидам с третичным R, что объясняется полимерной природой, отличающей *н*-алкоксиды от мономерных *трет*-алкоксидов. В пределах *трет*-алкоксидов значения парахора уменьшаются с ростом разветвленности R. Ход парахора в ряду алкоксидов различных металлов с одинаковым R не согласуется с теоретическим, предполагающим уменьшение парахора с ростом радиуса центрального атома. Авторы считают, что искажение теоретич. хода обусловлено уменьшением длины связи M—O, возможно из-за частично кратного характера. В. Алексанян

66599. **Внутреннее вращение в 1,2-дихлор-2-метилпропане. Хаяси, Итисима, Симаноути, Мидзусима** (Internal rotation in 1:2-dichloro-2-methylpropane. Hayashi Michiro, Ichishima Isao, Shimanouchi Takehiko, Mizushima San-ichiro), Spectrochim. acta, 1957, **10**, № 1, 1—7 (англ.)

С целью изучения поворотной изомерии в 1,2-дихлор-2-метилпропане $(CH_3)_2ClC—CH_2Cl$ (I) исследованы ИК-спектры и спектры комб. расс. I в жидком и кристаллич. состояниях и в р-рах, а также ИК-спектры I в газообразном состоянии. Проведено полное отнесение частот. Спектры значительно обедняются при кристаллизации; число линий в кристаллич. и жидком состояниях показывает, что в первом имеется только один поворотный изомер (ПИ), а при плавлении появляется второй. В спектрах р-ров I интенсивность линий, исчезающих при кристаллизации, уменьшается с уменьшением полярности р-рителя; следовательно, в кристаллич. состоянии устойчив менее полярный ПИ. Для определения конфигураций ПИ произведен расчет 11 скелетных частот I с помощью потенциальной функции типа Юри — Брэдли. Вычисленные частоты для *транс*-изомера (по отношению к атомам Cl) и *гош*-изомера (повернутого на ~ 120°) хорошо согласуются с наблюдаемыми частотами для менее полярного и более полярного ПИ соответственно. Из измерений температурной зависимости отношения интенсивностей ИК-полос 572 *см*$^{-1}$ (*гош*-изомер) и 624 *см*$^{-1}$ (*транс*-изомер) в газовой фазе получено, что разность энергий ПИ равна ~ 1 *ккал/моль*. В жидкой фазе отношение интенсивностей этих полос почти не зависит от т-ры, т. е. межмолекулярное взаимодействие выравнивает энергии обоих ПИ. О. Птицын

66600. **Ядерный магнитный резонанс и поворотная изомерия в замещенных этанах. Попл** (Nuclear magnetic resonance and rotational isomerism in substituted ethanes. Pople J. A.), Molec. Phys., 1958, **1**, № 1, 3—8 (англ.; рез. франц., нем.)

Анализируется возможность определения времени жизни поворотных изомеров (ПИ) в замещенных этанах по спектрам ядерного магнитного резонанса. Рассмотрено 19 типов молекул и приведена классификация спектров. В молекулах $CH_3—CH_2X$ (X — ядро, не обладающее спином) в случае медленного вращения различаются 3 типа протонов, причем к двум из них относятся по 2 протона (спектр типа AB_2C_2). При бы-

стром вращении протоны метильной группы оказываются в одинаковых условиях (спектр типа A_2B_3). В молекулах CH_2X—CH_2Y имеются 2 ПИ, *транс-* и повернутый, со спектрами соответственно типов A_2B_2 и $ABCD$ (при медленном вращении). При быстром вращении спектр относится к типу A_2B_2. Следовательно, спектр типа A_2B_2 указывает либо на быстрое внутреннее вращение, либо на то, что молекулы находятся преимущественно в *транс*-форме. Для молекул CH_2X—$CHYZ$ возможны 3 ПИ, каждый со спектром типа ABC; при быстром вращении спектр сохраняет тип ABC. Обнаружение быстрого вращения возможно лишь в случаях, когда спектр, соответствующий быстрому вращению, отличается по своему типу от спектров всех ПИ. Дополнительные данные может дать зависимость хим. сдвига от т-ры, которая указывает на наличие быстрого вращения (хотя отсутствие этой зависимости не означает отсутствия быстрого вращения). О. Птицын

66601. Индуцированное давлением инфракрасное поглощение водорода и его смесей с посторонними газами в интервале давлений 1500—5000 *атм.* Хэр, Уэлш (Pressure — induced infrared absorption of hydrogen and hydrogen-foreign gas mixtures in the range 1500—5000 atmospheres. Hare W. F. J., Welsh H. L.), Canad. J. Phys., 1958, **36**, № 1, 88—103 (англ.)

Исследовано индуцированное ИК-поглощение водорода и его смесей с He, Ar и N при комнатной т-ре и давл. 1500—5000 *атм.* В области основного тона $\sim$ 4400 $см^{-1}$) наблюдается сложное поглощение, состоящее из Q-компоненты, соответствующей чисто колебательному переходу поглощающей молекулы, и $S(0)$- и $S(1)$-компонент (соответственно вращательные переходы $J = 0 \rightarrow J = 2$ и $J = 1 \rightarrow J = 3$). На крыле поглощения с коротковолновой стороны наблюдаются слабые компоненты $S(2)$ и $S(3)$. Характерно расщепление Q-компоненты на максимумы Q_P, Q_Q и Q_R. Максимум Q_Q хорошо наблюдается лишь в смеси H_2-Ar; в смеси H_2-N_2 он широк и слаб, а в смеси H_2-He отсутствует. Диффузный характер максимумов Q_Q и $S(1)$ в смесях H_2-N_2 объясняется наложением вращательных переходов молекулы азота. Измеренные коэф. поглощения зависят от плотности постороннего газа (ϱ_p) по соотношению $\int a dv = \alpha_1 \varrho_a \varrho_p + \alpha_2 \varrho_a \varrho_p^2$ (ϱ_a — плотность водорода, $\rho_a \ll \varrho_p$). При малых давлениях существенен только первый член этого выражения. Второй член может возникнуть из-за 1) влияния конечного объема, 2) тройных столкновений и 3) изменения поляризуемости молекул под влиянием давления. Роль последней из указанных причин пренебрежимо мала. Значения коэф. α_2, вычисленные на основе простой теории, учитывающей влияние конечного объема, больше измеренных в 4—5 раз, что объясняется влиянием тройных столкновений, приводящих к значительному погашению индуцированных моментов. При повышении давления наблюдается увеличение расщепления максимумов Q_R и Q_P, доходящее до 400 $см^{-1}$. При отсутствии постороннего газа расщепление меньше, хотя и не равно нулю. Предполагается, что расщепление вызвано участием в поглощении кинетич. энергии поглощающей и соседних с ней молекул (в том числе молекул постороннего газа). Данное объяснение подтверждается ростом величины расщепления с увеличением плотности приблизительно так же, как отношения числа тройных столкновений к числу двойных. При очень больших давлениях величина расщепления растет значительно быстрее — факт, который авторам не удалось объяснить. В области обертонов и двойных переходов форма кривой поглощения не меняется с увеличением давления, компоненты не расщеплены и сравнительно резки. Ветви Q и Q' очень слабы и по общему виду соответствуют таковым основной полосы. Отсюда авторы заключают, что поглощение в этом случае вызвано теми же причинами, что и для Q_Q - и S-ветвей основной полосы — квадрупольным взаимодействием. В. Алексанян

66602. Исследование строения соединений включения гидроокись цинка — нитрофенол микрометодом по спектрам поглощения в УФ-области. Хоппе (Die Untersuchung der Struktur von Einschlußverbindungen Zinkhydroxyd-Nitrophenole mit UV-Mikroabsorptions Spektralanalyse. Hoppe W.), Z. Naturforsch., 1956, **11b**, № 2, 65—68 (нем.)

Исследованы УФ-спектры поглощения (СП) микрокристаллов соединений включения гидроокиси цинка с нитрофенолами (НФ): 2,4-ди-НФ (два разных соединения, **Ia**, **Ib**, с расстояниями d (в А) между слоями примесной молекулы, равными соответственно 16,2 и 13,7), 2,6-ди-НФ (**II**, $d = 18{,}6$), *о*-НФ (**III**, $d = 16{,}9$) и *п*-НФ (**IV**, $d = 11{,}3$), в поляризованном свете. Падающий пучок света был направлен перпендикулярно к слоям $Zn(OH)_2$. Полученные данные показывают, что молекулы НФ в соединениях **Ia**, **II** и **III** расположены перпендикулярно к слоям $Zn(OH)_2$. СП **Ib** и **IV** при различных направлениях плоскости поляризации излучения мало отличаются друг от друга, поэтому автор полагает, что расположение молекул НФ в решетках **Ib** и **IV** иное, чем в **Ia**, **II** и **III**. Близость СП НФ в исследованных кристаллах со СП соответствующих ионов в р-рах указывает на то, что молекулы НФ в решетке кристалла находятся в ионизованном или сильно поляризованном состоянии. В. Алексанян

66603. Фосфиноксиды. V. Внутримолекулярная и межмолекулярная ассоциация. Миллер, Миллер, Роджерс (Phosphine oxides. V. Intra- and intermolecular association. Miller Caroline D., Miller Robert Clay, Rogers William, Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 7, 1562—1565 (англ.)

Исследованы ИК-спектры диалкил-α-гидроксиалкилфосфиноксидов (**I**): $(\text{н-}C_8H_{17})_2P(O)C(OH)(CH_3)_2$, $(\text{н-}$ $(C_2H_5O)_2P(O)C(OH)(CH_2)_4CH_2$, $(C_2H_5O)_2P(O)CH(OH)$-C_6H_5, $(\text{н-}C_8H_{17})_2P(O)CH(OH)C_6H_4\text{-}2\text{-}NO_2$, $(\text{н-}C_8H_{17})_2P(O)$-$CH(OH)C_6H_4\text{-}2\text{-}Cl$, $(C_6H_5CH_2)_2P(O)C(OH)(CH_3)_2$, $(C_6H_5$-$CH_2)_2P(O)CH(OH)(\text{н-}C_3H_7)$, $(C_6H_5CH_2)_2P(O)CH(OH)CH$-$(CH_3)_2$, $(C_6H_5CH_2)_2P(O)C(OH)(CH_3)(C_2H_5)$, $(C_6H_5CH_2)_2$-$P(O)CH(OH)C_6H_4\text{-}2\text{-}Cl$ — и ИК-спектры диалкил-α-гидроксиалканфосфонатов (**II**): $(C_2H_5O)_2P(O)C(OH)(CH_3)_2$, $(C_2H_5O)_2P(O)C(OH)(CH_2)_4CH_2$, $(C_2H_5O)_2P(O)(CH(OH)$-C_6H_5, $(C_2H_5O)_2P(O)CH(OH)C_6H_4\text{-}2\text{-}NO_2$, $(C_2H_5O)_2P(O)$-$CH(OH)C_6H_4\text{-}3\text{-}NO_2$, $(C_2H_5O)_2P(O)CH(OH)C_6H_4\text{-}4\text{-}NO_2$ и $(C_2H_5O)_2P(O)CH(OH)C_6H_4\text{-}2\text{-}Cl$ — в кристаллич. состоянии и в р-ре CS_2. Спектры **I** в кристаллич. состоянии имеют интенсивные полосы в областях 1100—1140 и 3050—3100 $см^{-1}$, отнесенные соответственно к вал. кол. связей $P \rightarrow O$ и OH. Эти полосы в спектрах р-ров находятся при 1160—1165 и 3090—3150 $см^{-1}$. Аналогичное поглощение в спектрах **II** наблюдается в кристаллич. состоянии при 1180—1220 и 3180—3250 $см^{-1}$, в р-рах при 1230—1232 и 3180—3285 $см^{-1}$. Сделан вывод, что в **I** и **II** имеет место внутримолекулярная водородная связь между атомом O группы $P \rightarrow O$ и атомом H α-OH. Рассмотрены ИК-спектры ряда диалкил- (**III**) и триалкилфосфиноксидов (**IV**). Изменение частот вал. кол. $P \rightarrow O$ и $P — H$ в **III** и $P \rightarrow O$ в **IV** при переходе от кристаллич. состояния к р-ру объяснено диполь-дипольной ассоциацией молекул посредством $P^+—O^-...P^+—O^+$. Отмечено, что частота вал. кол. P—H чувствительна к природе заместителей при атоме P и к электронному состоянию фосфорильной группы. Часть IV см. РЖХим, 1957, 54447. Е. Попов

66604. **Попытка интерпретации образования и стабильности водородной связи на основании спектроскопических результатов. Ботро, Жербье** (Essai d'interprétation de la formation et de la stabilité de lioison hydrogène au moyen de résultats spectrographiques. Bottreau Marie-Madeleine, Gerbier Jean), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 12, 1840—1843 (франц.)

Отмечается, что при образовании водородной связи между группой OH различных молекул и группой C=O кетонов смещенная частота ν_1^1 (OH) в ~ 2 раза меньше смещенной частоты γ_2^1 (C=O). Авторы объясняют это тем, что сближение двух молекул происходит до такого расстояния, при котором выполняется условие резонанса $\gamma_1^1 = 2\nu_2^1$. Аналогичным образом объясняются образование и стабильность водородной связи между одинаковыми молекулами, когда частота связи OH димера равна полусумме соответствующих частот мономера и полимера. Е. Никитин

66605. **Влияние водородной связи на скелетные колебания силанолов. Рыскин Я. И.,** Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 4, 532—534

Показано, что данное Ричардсом и Томпсоном (Richards R. E., Thompson H. W., J. Chem. Soc., 1949, 124) отнесение полосы в области 800—900 *см*$^{-1}$ спектров арилсиланолов к деф. кол. OH неверно, так как эта полоса не испытывает заметных смещений при дейтерировании. Автор относит ее к вал. кол. связи Si—O, основываясь на следующих фактах: 1) при замене OH на изостерич. группу или атом (NH_2, F) спектр существенно не меняется; напротив, при замене OH на тяжелый атом или группу полоса исчезает; 2) частота этой полосы в спектре $(C_2H_5)_3SiF$ (832 *см*$^{-1}$) близка к частоте полос Si — F в спектрах H_3SiF (872 *см*$^{-1}$) и SiF_4 (800 *см*$^{-1}$, ν_1, a_1). Ранее наблюденное расщепление этой полосы при ассоциации (с образованием водородной связи) (РЖХим, 1957, 40354) объясняется резонансом эквивалентных вибраторов Si — OH. В тех случаях, когда молекулы силанолов ассоциированы с другими молекулами, резонанса нет и расщепление не наблюдается. Наблюдающееся повышение частоты вал. кол. связи Si — O в результате образования межмолекулярной водородной связи, вероятно, вызвано не механич. эффектами, а повышением ее силовой постоянной. Причиной этого повышения может быть образование дополнительной связи электрона O$^-$, появляющегося в результате оттягивания протона, с вакантной *d*-орбитой Si. В. Алексанян

66606. **О влиянии растворителя при определении дипольного момента. Сёгэндзи** (On solvent effects in dipole moment determinations. Shogenji Kisaburo), J. Phys. Soc. Japan, 1958, **13**, № 2, 160—166 (англ.)

По аналогии с теорией Онзагера вычисляется поляризуемость молекул, моделируемых вытянутыми и сплющенными эллипсоидами вращения. Предполагается, что молекула несет точечный дипольный момент, направленный по оси симметрии. Поле р-ции и эффективное поле вычислены в функции эксцентриситета эллипсоида и диэлектрич. проницаемости р-рителя ε. Полученная теоретич. кривая зависимости поляризации P от ε проходит через максимум при $\varepsilon \approx 2$. Эксперим. результаты по измерению поляризуемости хлорбензола и *трет*-бутилхлорида в различных р-рителях удовлетворительно соответствуют теоретич. расчетам, если параметры подобраны так, чтобы эксперим. и теоретич. величины при $\varepsilon = 1$ совпадали. Е. Никитин

66607. **Некоторые соображения по дипольным моментам азинов. Хамека, Ликуори** (Some considerations on the dipole moments of azines Hameka H. F., Liquori A. M.), Molec. Phys., 1958, **1**, № 1, 9—13 (англ.; рез. франц., нем.)

Изложены взгляды, согласно которым в сопряженных системах, содержащих N, полный дипольный момент в основном определяется гибридизацией неподеленной пары электронов N, в то время как величиной момента σ-связи C — N можно пренебречь. Величина π-электронного момента рассчитана с помощью обычного метода МО, причем наилучшее согласие с опытом получено при $\alpha_{NN} = \alpha_{CC} + 0{,}4\ \beta$ и $\beta_{CN} = \beta_{NN} = \beta_{CC} = \beta$. Проведено сравнение вычисленных значений дипольных моментов (в D) для пиридина, пиримидина, пиридазина, хинолина, изохинолина и фталазина (2,20; 2,19; 3,80; 2,22; 2,38; 4,56) с опытом (2,15 ± 0,05, 2 10 ± ± 0,10; 3,94; 2,16; 2,54; —). (Для фталазина опытных данных нет). Столь хорошее совпадение (в пределах 6%) авторы считают случайным, принимая во внимание приближенный характер расчета. Е. Шусторович

66608. **Рассмотрение геометрии производных тетразола из данных по дипольным моментам. Кауфман, Вудман** (Geometric considerations of tetrazole derivatives from dipole mement data. Kaufman Martin H., Woodman Alan L.), J. Phys. Chem., 1958, **62**, № 4, 508—509 (англ.)

Измерены дипольные моменты μ хлор-, бром-, и нитрофенилтетразолов в бензольном р-ре при $t = 25°$. Методом векторного сложения из известных μ нитробензола, 1-фенил-5-метилтетразола (I) и 1-*n*-нитрофенил-5-метилтетразола найдено, что угол между связью Ph — N и моментом I равен 34°. Для связи Ph — N найдено значение $\mu = 0{,}8$ D, а для связи CH_3 — N $\mu = 1{,}42$ D. В 5-метилтетразоле (II) ($\mu = 5{,}00$ D) угол между связью Ph — N и моментом II равен 39°, а в 1-метил-5-нитрофенилтетразоле (III) ($\mu = 3{,}87$ D) угол между связью Ph—C и моментом III равен 43°. Угол между связью Ph — C и моментом 1-метилтетразола (IV) составляет 45°. Рассчитанный для IV μ равен 5,45 D (опытное значение 5,38 D). На основе указанных данных сделаны предсказания относительно μ фенилтетразолов, отличающихся только пара-заместителями: из известных μ хлор- и бромбензолов вычислены μ для 1-*n*-бромфенил-5-метил- и 1-*n*-хлорфенил-5-метилтетразолов равные соответственно 4,43 и 4,41. Опытные значения 4,45 и 4,38. Обсуждено направление μ для **II** и **IV**. Е. Шусторович

66609. **О геометрии молекул транс-циклооктена. Аллингер** (On the molecular geometry of trans-cyclooctene. **Allinger Norman L.**), **J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1953—1955 (англ.)**

При 25° в р-ре *н*-гептана определены дипольные моменты (μ в D) изомеров циклооктена: *цис*- (I) 0,43 ± ± 0,06 и *транс*- (II) 0,82 ± 0,03. Обсуждается причина неожиданно большого μ у **II. II** имеет напряженную форму с искажением каждого угла связи C—C, так как энергетически выгоднее меньший изгиб для каждого угла, чем больший изгиб для меньшего числа углов. Рассматриваются 5 различных напряженных состояний двойной связи. Наиболее правдоподобным авторы полагают участие неплоскостной структуры, в которой *p*-орбиты, образующие π-связь в **II**, имеют отчасти *s*-характер, а *p*-характер в связи с C—H увеличивается. Это подтверждается соответствующим смещением полос в ИК-спектре, изученном ранее (РЖХим, 1955, 3702). Минимум энергии молекулы достигается заметным изгибом, локализующим до некоторой степени π-электроны на одной стороне цикла, что увеличивает μ. Подтверждением существования неплоскостной структуры служит энергичное взаимодействие между фенилазидом (III) и **II**, а также между **III** и бицикло-(2,2,1)-гептанами (**IV**), тогда как **III** не реагирует ни с **I**, ни с *цис*-циклодеценом, ни с *транс*-циклодеценом. **IV** и **II** являются напряженными молекулами, но, как показывает ИК-спектр, деформации у них разные. М. Луферова

66610. Магнетохимия органических соединений и «химические» сдвиги ядерного магнитного резонанса. Дорфман Я. Г., Докл. АН СССР, 1958, **119**, № 3, 518—519

Для расчета хим. сдвигов (ХС) в спектре ядерного магнитного резонанса необходимо значение внутримолекулярных полей, т. е. распределения индуцированных внешним полем магнитных моментов в молекуле. Автором разработана магнетохим. схема органич. соединений, позволяющая найти инкременты магнитных восприимчивостей для отдельных атомов и атомных групп. Эта схема применена к расчету ХС протонов в группах CH_3—C$\lessdot$, NH_2, CH_3—N< и CH_2— в алициклич. соединениях (по отношению к сдвигу в воде). Считая, что для протонного резонанса в какой-либо из этих групп требуется поле $H_{gr} = H_0 - k_{gr}H_{gr}$ (H_0 — резонансное значение поля для изолированного протона, H_{gr} — внутримолекулярное поле, k_{gr} — соответствующая константа связи), найдено, что $k_{gr} = 1/N \Sigma (\chi_{dA} / d_{AH}^3)$, (где N — число Авогадро, d_{AH} — расстояние от ядра A до протона, χ_{dA} — инкремент восприимчивости). Вычисленные сдвиги хорошо согласуются с экспериментальными. У соединений с кратными связями парамагнетизм двойных и тройных связей снижает величину поля, необходимую для резонанса на ядрах C^{13} и H. Л. Крушинский

66611. Магнитная восприимчивость ацетата меди (2+) в различных растворителях. Кондо, Кубо (The magnetic susceptibility of copper (II) acetate in various solvents. Kondo Michio, Kubo Mosaji), J. Phys. Chem., 1958, **62**, № 4, 468—469 (англ.)

Измерены магнитная восприимчивость (МВ) и эффективный магнитный момент ацетата двухвалентной меди (I) в различных р-рителях (H_2O, пиридин, CH_3OH, C_2H_5OH, диоксан) при 22—26°. МВ **I** в значительной степени зависит от природы р-рителя. Значения эффективного магнитного момента (в μ_B) в C_2H_5OH и диоксане практически совпадают с значением момента твердого **I** (1,43, 1,37 и 1,41 соответственно). Это указывает на то, что **I**, в этих р-рах, как и в кристалле, находится в форме димера. Напротив, момент **I** в H_2O и пиридине (1,93 и 1,80 соответственно) больше чисто спинового значения для одного неспаренного электрона (1,73). Отсюда следует, что в H_2O и пиридине **I** диссоциирует на отдельные молекулы. Авторы полагают, что в этих случаях молекулы р-рителя координируются вокруг атомов Cu и разрушают слабые связи Cu — Cu в димерах **I**. Значение момента в CH_3OH (1,58) является промежуточным между его значениями в H_2O и C_2H_5OH. Полученные результаты находятся в хорошем согласии со спектральными данными о существовании связи Cu — Cu в молекулах вида $Cu_2(CH_3COO)_4X_2$ или $Cu_2(C_2H_5COO)_4X_2$, где X — H_2O, C_2H_5OH, $CHCl_3$. Е. Шусторович

66612. О магнитных свойствах некоторых комплексов гемоглобина. Гриффит (On the magnetic properties of some haemoglobin complexes. Griffith J. S.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A235**, № 1200, 23—36 (англ.)

Подробно рассматриваются с теоретико-групповой и энергетич. точек зрения возможные МО, образуемые железом в трех типах соединений гемоглобина (Г) с небольшими молекулами, соединений, в которых ось молекулы перпендикулярна плоскости гема, параллельна ему и находится под углом 60° к плоскости гема. Диамагнетизм Г-CO объясняется при допущении перпендикулярного по отношению к плоскости гема расположения CO. Диамагнетизм Г-O_2 объясняется при допущении строения типа π-комплекса с молекулой кислорода, расположенной параллельно плоскости гема, причем связь между атомом Fe и O_2 двойная. Исследуется зависимость магнитных свойств Г-NO от строения комплекса, но за отсутствием достаточных эксперим. данных вопрос о типе его строения остается открытым. Показано, что спин для атома Fe в производных ферригемоглобина (ФГ) может иметь значения $S = {}^1/_2$ или $S = {}^5/_2$, но не $S = {}^3/_2$, а магнитная восприимчивость ФГ-OH^-, соответствующая спину $S = {}^3/_2$, объясняется тепловым равновесием между формами с $S = {}^1/_2$ и $S = {}^5/_2$. состояния с $S{}^5/_2$ сильно расщепляются кристаллич. полем, причем эффективный спин, перпендикулярный гему, для нижнего уровня равен $S_z = \pm{}^1/_2$. Н. Гамбарян

См. также: Теория твердого состояния 66697. Спектры 66657, 66661, 67108, 67110, 67434; 25769Бх. Дипольн. моменты и диэлектрич. св-ва 66683. Магнитные св-ва 66638, 66687, 66688, 66691—66693. Реакцион. способность 66753, 66865. Межмол. взаимодействие и водородная связь 66759, 66770, 67055. Приборы для исслед. строения молекул 67363

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. Б. Шехтер*

66613. Конференция по использованию счетной машины IBM 704 в рентгеноструктурном анализе. Ванд (Conference on the use of the IBM 704 computer for crystal-structure analysis. Vand V.), Acta crystallogr., 1958, **11**, № 4, 311—314 (англ.)

Сообщение о конференции, состоявшейся 4—5 ноября 1957 г. в Вашингтоне.

66614. Теория метода изоморфного замещения в кристаллах белков I. Крик, Магдофф (The theory of the method of isomorphous replacement for protein crystals. I. Crick F. H. C., Magdoff Beatrice S.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 11, 901—908 (англ.)

Присоединение молекул, содержащих тяжелые атомы, к молекулам белков (Б) практикуемое при рентгеноструктурном анализе этих объектов, может вызвать небольшие сдвиги и повороты молекул Б. Поэтому метод изоморфных замещений требует учета этих движений. Показано, что влияние их на интенсивности увеличивается линейно с ростом $1/d$. Подробно рассмотрены случаи монокл. и ромбич. симметрии кристалла Б как с центром, так и без центра инверсии, найдены средние значения измерения интенсивности (для случая, когда молекулы Б имеют $r = 17$ A) вследствие различных сдвигов и поворотов. Б. В.

66615. Отражение гармоник в камере типа Гинье. Гудьер, Даффин (Harmonic reflexions with a camera of the Guinier type. Goodyear J., Duffin W. J.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 9, 597—598 (англ.)

Отмечается возможность появления паразитных линий и других ложных эффектов при исследовании поликристаллич. образцов в камере типа Гинье, где используется рентгеновское излучение, предварительно монохроматизированное отражением от монокристалла, вследствие того, что отраженный пучок содержит не только линию K_α длины волны λ, но еще и гармонику с длиной волны ${}^1/_2\ \lambda$ (поскольку последняя имеется в сплошном спектре рентгеновской трубки). Такие же эффекты должны получаться в камере типа Вольфа (Wolff P. M. de, Acta crystallogr., 1948, **1**, 207), где съемка ведется в проходящем пучке. Расчетным путем показано, что относительная интенсивность паразитных линий будет наименьшей при выборе образцов с оптимальным значением $\mu_\lambda t$, где μ_λ — линейный коэф.

поглощения рентгеновских лучей длины волны λ в образце, *t* — толщина образца. Б. Пинес

66616. **К вопросу о нарушениях правильного строения в кристаллах. Экштейн** (Zu einigen Problemen der Fehlordnung in Kristallen. Eckstein Brigitte), Fortschr. Mineral., 1957, (1958), **35**, № 2, 162—183 (нем.)

Произведено крит. сопоставление различных представлений о дефектах (нарушениях правильности) кристаллич. решетки. Рассматриваются следующие вопросы. 1. Уточнение понятия радиуса частиц (атомов, ионов) применительно к нарушению правильной структуры. Зависимость «радиуса» от окружения и взаимодействия частиц (радиус как «энергетически», а не геометрически определяемая величина). Несопоставимость радиусов в узлах решетки и в междоузлиях. 2. Связь растворимости в твердой фазе с величиной радиусов и с условиями компенсации заряда и распределения электронной плотности. 3. Растворимость в неидеальной решетке. Взаимодействие дефектов решетки (в том числе и неравновесных, в частности дислокаций) и атомов растворенного в-ва. 4. Неравномерное распределение дефектов в кристаллич. решетке. 5. Ассоциация дефектов атомных размеров. 6. Дефекты Шоттки, анти-Шоттки и Френкеля и энергия их образования. 7. Взаимодействие равновесных (обратимых) и неравновесных дефектов в кристаллах. Б. Пинес

66617. **К исследованию мозаичной структуры некоторых кристаллов кварца. I. Экспериментальное исследование. II. Теоретическое исследование рассеяния рентгеновских лучей деформированной кристаллической решеткой. Денюжоль** (Contribution à l'étude de la structure mosaïque dans certains cristaux de quartz. I. Etude expérimentale. II. Etude théorique de la réflexion des rayons X par un réseau crictallin perturbé. Despujols J.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, **80**, № 10-12, 453—482, 483—504 (франц.)

I. Наблюдены и исследованы локальные вариации отражающей способности рентгеновских лучей у кристаллов кварца. Кроме рентгенографич. исследования толстых кристаллов по методу Лауэ, наблюдения отражения монохроматизированных рентгеновских лучей от внешних граней, а также исследования тонких пластинок по методу Гинье-Теневена (Cuinier A., Tennevin J., C. r. Acad. sci., 1948, **226**, 1530) и Ламбо и Вассамийе (Lambot H., Vassamillet L., C. r. Acad. sci., 1952, **235**, 1136), наблюдались фигуры травления под действием HF и производилось «окрашивание» облучением (рентгеновское излучение W-антикатода; доза 500 000 рентген). Величина вариаций локальной отражающей способности (приводящей к расщеплению пятен на лауэграммах) зависит от рода отражающих плоскостей. Для некоторых участков с повышенной отражающей способностью по фигурам травления и по ширине максимумов отражения монохроматич. рентгеновских лучей установлено наличие дислокаций с плотностью 10^5—10^6 на 1 *см*^{2}. В других участках с повышенной отражающей способностью, обладающих меньшими размерами, также показано наличие дефектов, которые, в частности, облегчают окрашивание под действием облучения. Определяющую роль здесь играют загрязняющие примеси.

II. Проведен расчет рассеяния рентгеновских лучей кристаллом, содержащим дислокации. Рассматриваются случаи винтовых и краевых дислокаций. Используется метод расчета рассеяния идеальным кристаллом (Mauguin C., J. phys. et radium, 1936, **7**, 233; Brillouin L., J. phys. et radium, 1936, **7**, 401), где суммируется отражение от плоскостей решетки в пренебрежении поглощением. Учет поглощения выполнен по Лавалю (Laval J., Bull. Soc. franç mineral. et cristallogr., 1945, **68**, 211). Расчет обобщен на случай наличия деформаций, обусловленных дислокациями. Показано, что присутствие в кристалле решетки дислокаций эквивалентно в отношении рассеяния рентгеновских лучей появлению классич. мозаичной структуры (при которой «блоки» рассеивают независимо один от другого). Б. Пинес

66618. **Некоторые рентгенографические исследования распределения электронной плотности. Кокран** (Some electron distribution determinations by X-ray diffraction. Cochran W.), Revs Mod. Phys., 1958, **30**, № 1, 47—50 (англ.)

Исследовано распределение электронной плотности ϱ в NH_4HF_2 (I) и LiH (II) с использованием дифрактометра со сцинтиляционным счетчиком. Проведено детальное исследование сечений трехмерного разностного ряда ϱ для **I** и **II**, сделаны попытки извлечь сведения о состоянии ионизации ионов. Автор, анализируя работы (РЖХим, 1957, 18221, 1958, 10275) по исследованию распределения ϱ в соединениях с химически связанным атомом H, объясняет разницу в распределении ϱ связанного и изолированного атома H тем, что эффективный заряд ядра связанного H > 1 или тем, что не все электроны участвуют полностью в тепловом движении, когда движение соседних ядер мало. И. Г.

66619. **Структура зон Гинье-Престона в сплавах алюминий-медь. Герольд** (The structure of Guinier-Preston zones in aluminium-copper alloys. Gerold V.), Acta crystallogr., 1958, **11**, № 3, 230 (англ.)

Развитие гипотезы автора (РЖМет, 1956, 9241) о строении зон Гинье-Престона в сплавах Cu-Al. Подвергается критике предложенное ранее (РЖХим, 1957, 53738) распределение атомов Cu и дефектов решетки в зонах Гинье-Престона. На основании интенсивности рентгеновских отражений производится расчет смещений атомных слоев в зонах Гинье-Престона и конц-ии в них атомов Cu. В. Нешпор

66620. **Новые соединения элементов III и V групп периодической системы: BP и BAs. Перри, Ла-Плака, Пост** (New group III-group V compounds: Br and BAs. Perri John A., LaPlaca Sam, Post Benjamin), Acta crystallogr., 1958, **11**, № 4, 310 (англ.)

Соединения BAs и BP получены в результате взаимодействия элементов в эвакуированной откачанной кварцевой трубке при нагревании в течение 12 час. соответственно при 800 и 1000°. Оба соединения кристаллизуются с образованием структуры типа цинковой обманки: BAs *a* 4,777, BP 4,538A. Приведены данные порошкограмм обоих в-в. При нагревании на воздухе бориды разлагаются: в присутствии паров P или As они устойчивы до 1250° или соответственно до 920°. BAs при т-рах $> 920°$ претерпевает необратимое превращение в ромбич. фазу неустановленного состава (*a* 9,710, *b* 4,343, *c* 3,066 A; *C* — центрир). Э. Г.

66621. **Тетрагональная структура MBe_{12} для соединений серебра, палладия, платины и золота. Батчелдер, Рёйхле** (The tetragonal MBe_{12} structure of silver, palladium, platinum and gold. Batchelder F. W. von, Raeuchle R. F.), Acta crystallogr., 1958, **11**, № 2, 122 (англ.)

Продолжено ранее начатое исследование соединений MBe_{12} (РЖХим, 1958, 20442). В сплавах, где M = Ag, Pd, Pt и Au, рентгенографически (метод прецессии и порошка) обнаружены тетрагон. фаза MBe_{12}, изоструктурная $MoBe_{12}$, и куб. гранецентр. фаза MBe_5 (кроме M = Ag). В случае $AuBe_{12}$ часть атомов Au замещена на атомы W, стабилизирующие структуру. Параметры решетки (в A): $AgBe_{12}$ *a* 7,284, *c* 4,246; $PdBe_{12}$ 7,271; 4,251; $PtBe_{12}$ 7,237; 4,252; $Au_xW_yBe_{12}$ $(x + y = 1)$ 7,243; 4,252; $PdBe_5$ *a* 5,969; $PtBe_5$ 5,978, $AuBe_5$ 6,100. Э. Г.

66622. Получение кристаллической δ-окиси алюминия. Руксби (The preparation of crystalline δ-alumina. Rooksby H. P.), J. Appl. Chem., 1958, **8**, № 1, 44—49 (англ.)

Описаны 3 метода получения δ-Al_2O_3: прокаливание чистой $Al_2O_3 \cdot H_2O$ на воздухе при $\sim 950°$ в течение продолжительного времени; прокаливание NH_4-квасцов при $\sim 950°$ в течение 1 часа; нагревание на воздухе в течение 1 часа при 1100° распыленной в пламени γ-Al_2O_3. Установлено, что хорошо закристаллизованная δ-Al_2O_3 переходит в α-форму без образования Θ-формы. Приведены значения *d* и *I* линий порошкограммы δ-Al_2O_3. Н. Раннев

66623. Дальнейшие замечания о периодатах меди. Нясянен, Уггла, Хелин. (Further remarks on copper periodates. Näsänen R., Uggla R., Helin K. A.), Suomen kem., 1958, **31**, № 2, B162—B164 (англ.)

В продолжение ранее опубликованной работы (РЖХим, 1955, 34250) проведено рентгенографич. (метод порошка) и спектральное исследование соединения $Cu_5(JO_6)_2 \cdot 5H_2O$, полученного высушиванием при комнатной т-ре в вакууме осадка, выпадающего при сливании р-ров перхлората Cu, метаперйодата Na и NaOH, а также полученного по методу Раммельсберга (Rammelsberg C., Pogg. Ann. phys., 1868, **210**, 519). Параметры гексагон. решетки: *a* 5,9, *c* 37 A, $Z = 3$, ϱ(изм.) 4,0. Из полученных ИК-спектров установлено, что соединение представляет собой основную соль $Cu_5(OH) \cdot (JO_6) \cdot (HJO_6) \cdot 4H_2O$ или $Cu_5(OH)_2 \cdot (HJO_6)_2 \cdot 3H_2O$. Данные порошкограмм показывают, что структура сходна со структурой $Cu_2HJO_6 \cdot 2H_2O$ (РЖХим, 1957, 71331). Л. Школьникова

66624. Рентгенографическое изучение природных окислов урана. Сидоренко Г. А., Геохимия, 1958, № 1, 22—38

Проведено рентгенографич. (метод порошка, стандарт — NaCl, λ Cr, Fe, Cu) исследование природных окислов U: уранинитов, урановых смолок и черней ряда отечественных и зарубежных месторождений. Приведены данные спектрального и микрохим. (на основные компоненты) анализов исследованных образцов. Пленки фотометрировались на компараторе ИЗА-2 с точностью ±0,01 *мм*, микрофотометрирование проводилось на микрофотометре МФ-4. Установлено, что все раскристаллизованные природные окислы U имеют кристаллич. структуру типа CaF_2. Определены параметры решетки, меняющиеся для уранинитов в пределах 5,480—5,455 A, для урановых смолок 5,46—5,37 A. Установлена зависимость параметров решетки от степени окисленности исследованных минералов. Зависимость позволяет по дебаеграмме количественно оценить степень окисленности раскристаллизованной части окисла. Предложены графики зависимости, различные для уранинитов и урановых смолок. Показано, что по мере окисления уранинитов и смолок в природных условиях наблюдается, при сохранении ими куб. структуры типа CaF_2, увеличение степени дисперсности, что вызывает расширение линий дебаеграмм сильно окисленных разностей. Установлено, что основной причиной диффузности дифракционных линий является высокая степень дисперсности минералов. Изучены фазовые превращения, претерпеваемые исследуемыми минералами при прокаливании на воздухе (муфельная печь, фарфоровый тигель, Pt-PtRo-термопара). Установлено, что ураниниты сохраняют кристаллич. структуру типа CaF_2 до 500—550°; затем формируется новая кристаллич. фаза, названная фазой Y; в отдельных случаях формируется фаза X. Только в двух случаях ураниниты перешли в U_3O_8. Урановые смолки обычно перекристаллизовываются в U_3O_8, как и черни, однако последние перекристаллизовываются через полную аморфизацию. Т-ра перехода урановых смолок в U_3O_8 зависит от степени окисленности исходной пробы. Дана рентгенографич. характеристика исследуемых окислов: гексагон. U_3O_8, тетрагон. фазы X и фазы Y. Приведены термограммы уранинитов и урановых смолок и сопоставлены с данными рентгенофазового анализа продуктов прокаливания исследованных образцов. Г. Сидоренко

66625. Изучение урановых минералов. XXIII. Торбернит, цейнерит и ураносферит. Берман (Studies of uranium minerals (XXIII). Torbernite, zeunerite and uranospherite. Berman Robert), Amer. Mineralogist, 1957, **42**, № 11-12, 905—908 (англ.)

Проведено оптич. и рентгенографич. исследование синтезированного автором торбернита (I) и цейнерита (II) и ураносферита (III) из Шнееберга, Саксония. Кристаллы I имеют низкое двупреломление, *n*(сред.) 1 590. Значения *d(hkl)*, измеренные на дифрактометре, показывают аналогию с максим. гидрированными II и отэнитом. Параметры решетки I: *a* 7,025, *c* 20,63 A. II встречен в форме ортогональных кристаллов, ограненных призмой и базальными плоскостями, некоторые прямоугольные блоки усечены формой {011}. Имеется хорошая спайность параллельно базису и призме. Показатели преломления: n_o 1,610, n_e 1,582. Параметры решетки II: *a* 7,18, *c* 21,06 A. Оранжевый минерал III встречен в друзах, радиальные кристаллы имеют диам. до 0,5 *мм*. Показатели преломления: n_p 1,959, n_m 1,981, n_g 2,060. Ось n_g параллельна удлинению, n_p перпендикулярна плоскости спайности; $2V = (+)56°$. Приведены значения *d(hkl)*. Сообщение XXII см. РЖХим, 1958, 7012. Г. Сидоренко

66626. Реакционная последовательность в ларвикитовых полевых шпатах. Смит, Мьюр (The reaction sequence in larvikite feldspars. Smith J. V., Muir I. D.), Z. Kristallogr., 1958, **110**, № 1, 11—20 (англ.; рез. нем.)

Продолжено (РЖХим, 1956, 64740) исследование посткристаллизационных процессов в полевых шпатах. В противоположность оптич. данным рентгеновские исследования показали существование прерывности в санидин-ортоклазовой серии. Разделение ионов Na, K и Ca начинается при т-рах < 500°; при более низкой т-ре начинается упорядочение Si и Al с образованием антипертитов ортоклаза и олигоклаза. На ларвиките показано, что более обогащенное кальцием ядро является микропертитом, в то время как обогащенная калием периферия содержит криптопертит. Сделан вывод, что хим. состав полевого шпата определяет характер пертита. Графически показана зависимость между составом полевого шпата и характером несмешанных фаз в породах серии кёльсасит-ларвикит-нормаркит. Г. Сидоренко

66627. Твердые гидраты газов. VII. Гидраты растворимых в воде эфиров. Штаккельберг, Мёйтен (Feste Gashydrate. VII. Hydrate wasserlöslicher Äther. Stackelberg M. von, Meuthen B.), Z. Elektrochem., 1958, **62**, № 2, 130—131 (нем.)

Рентгенографически (λ Cu-*K*, метод порошка, т-ра около —10°) установлено, что гидраты некоторых насыщ. циклич. эфиров (окись этилена, тетрагидрофуран), смешиваемых с H_2O во всех отношениях, а также гидрат фурана имеют кристаллич. решетку типа гидратов газов (РЖХим, 1955, 18199). Обсуждается причина образования решетки типа гидратов газов у этих соединений, так как обычно в-ва с большим сродством к H_2O таких структур не образуют. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 49976. Л. Милькова

66628. Исследования коллагена. II. Цилиндрическая решетка структуры коллагена. Сасисекхаран, Рамачандран (Studies on collagen. II. Cylindrical lattice structure of collagen. Sasisekha-

ran V., Ramachandran G. N.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, **A45**, № 6, 363—376 (англ.)

Ранее установленная структура коллагена (I) (сообщение I, РЖХим, 1956, 78274), в которой цепи образуют гексагон. решетку, достаточно хорошо объясняет дифракционную картину от **I**, за исключением некоторых деталей. Обсуждены элементы теории цилиндрич. решетки и ее применение к изучению структуры **I**. Сделан вывод, что элементарные структурные единицы I — протофибриллы, состоящие из трех цепей, упакованы в центре по принципу гексагон. упаковки, а в целом образуют цилиндрич. решетку. С помощью цилиндрич. решетки объясняется отсутствие рефлексов типа 110 на слоевых линиях и наличие значительного числа экваториальных отражений с большими периодами. Протофибриллы агрегируются в цилиндрич. палочки — криптофибриллы с диам. ~ 200 A. Рассмотрена возможность образования, кроме цилиндрической, также спиральной решетки. Проводились опыты с оптич. дифрактометром, показавшие правильность представления решетки **I** в виде цилиндрич. или спиральной решетки. Высказывается предположение, что структуры других волокнистых белков имеют в основе цилиндрич. решетку. Г. Дистлер

66629. **Предварительное исследование некоторых гетероциклических соединений. Парри, Строн** (A preliminary investigation of some heterocyclic compounds. Parry G. S., Strachan F., Miss), Acta crystallogr., 1958, **11**, № 4, 303—304 (англ.)

Получены предварительные рентгенографич. (методы колебания и Вейссенберга) данные для следующих соединений: 2-оксипиримидин, тетрагон, a 8,54, b 8,54, c 12,35 A, β 90°, ϱ 1,40, $Z = 8$, ф. гр. $P4_12_1$; тиобарбитуровая к-та, монокл., 8,44; 13,14; 10,42 A; 92,7°; 1,661; 8; $P2_1/n$; псевдотиогиданотин, монокл., 13,79; 9,00; 4,04; 110,0°; 1,637; 4; $P2_1/a$; 6-метил-2-тиоурацил, монокл., 13,05; 14,49; 4,44; 132,5°, 1,519, 4, $P2_1/a$. Приведены кристаллооптич. данные (показатели преломления, ориентировка индикатрисы) для всех исследованных соединений. Э. Г.

66630. **Структура каиновой кислоты и ее изомера — аллокаиновой кислоты. Нитта, Ватасэ, Томиэ** (Structure of kainic acid and its isomer, allokainic acid. Nitta I., Watase H., Tomiie Y.), Nature, 1958, 181, № 4611, 761—762 (англ.)

Рентгенографически определена структура антигельминового средства каиновой к-ты (РЖХимБх, 1956, 13054) $C_{10}H_{15}O_4N \cdot H_2O$ (I), ее стереоизомера аллокаиновой к-ты $C_{10}H_{15}O_4N$ (II), а также соли I $C_{10}H_{13}O_4NZn \cdot 2H_2O$ (III). Параметры решетки: I a 12,07; b 5,86; c 819 A; β 94,7°; $Z = 2$; ф. гр. $P2_1$; II 26,08; 5,83; 6,95 A; —; 4; $P2_12_12_1$; III 25,50; 6,93; 7,60 A; —; 4, ф. гр. $P2_12_12_1$. Проведены двумерные синтезы Паттерсона и Фурье для всех трех соединений. Структурная ф-ла I и II: 2-карбоксил-3-карбоксиметил-4-изопропенилпирролидин; II отличается от I способом присоединения изопропениловой группы к пирролидиновому кольцу. Отмечается, что это приводит к резкому ослаблению антигельминовой способности у II. Л. Милькова

66631. **Структура тонких напыленных слоев мышьяка и йода при низких температурах. Гримингер, Рихтер** (Struktur dünner Aufdampfschichten von Arsen und Jod bei tiefen Temperaturen. Grimminger H., Richter H.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 11, 942—945 (нем.)

Электронографическое исследование проведено в низкотемпературной камере, в которой держатель образца помещался внутри двойного цилиндра, охлаждаемого жидким воздухом. As, Sb и J_2 испарялись на подложку из коллодия при т-ре жидкого воздуха и исследовались электронографически при той же т-ре и при комнатной. Найдено, что As существует всегда в аморфном состоянии, но изменение величин d с т-рой указывает на изменение его структуры. У аморфной Sb никаких структурных изменений не обнаружено. Испарение J_2 в вакууме на сильно охлаждаемую подложку приводит к образованию кристаллич. слоев; выделение J_2 из р-ра дает мелкокристаллич. ромбич. форму. Но если одновременно испарять масло, то получается аморфная форма J_2, которая при нагревании переходит при т-ре около —60° в кристаллич. фазу. Л. Татаринова

66632. **О поли- и псевдоморфии в тонких напыленных пленках. Людеман** (Zur Poly- und Pseudomorphie in dünnen Aufdampfschichten. Lüdemann Heinz), Z. Naturforsch., 1957, **12a**, № 3, 226—228 (нем.)

Пленки TlCl и CsCl напылялись на кристаллы типа NaCl (NaCl, LiF, KCl, KJ). С напыленных пленок снимались электронограммы. При скорости напыления $\leqslant 1$ A/сек слои TlCl, выращенные на плоскости спайности NaCl, имеют несвойственную TlCl решетку типа NaCl с параметром a 6,09 ± 0,06 A, значительно отличающимся от параметра подложки (a 5,628). Таким образом, в данном случае отсутствует явление псевдоморфии, что противоречит теории Франка и Мерве (Frank F. C., Merve J. H., Proc. Roy. Soc., 1949, **A189**, 216). Структура CsCl, напыленного на NaCl, зависит от условий напыления. При скорости напыления в несколько A/сек пленка CsCl имеет структуру подложки. При скоростях 10—100 A/сек CsCl, кристаллизуется в слоях, превышающих 100 A, в решетку типа CsCl. В результате отжига при 100° пленок со структурой NaCl верхние слои претерпевают превращение в фазу с решеткой типа CsCl; прилегающие к подложке слои сохраняют решетку NaCl. Е. Понятовский

66633. **О структурах тонких слоев галогенидов щелочных металлов, напыленных на монокристальных подложках. II. Людеман** (Über die Struktur dünner auf Einkristallunterlagen aufgedampfter Alkalihalogenidschichten. II. Lüdemann Heinz), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 11, 935—942 (нем.)

Электронографически исследованы тонкие пленки галогенидов щел. металлов, напыленные в высоком вакууме на спайные выколки монокристаллов других галогенидов щел. металлов. Установлено 3 этапа нарастания пленки, обусловленных взаимодействием строящихся элементов слоя с частично не испарившимися элементами, отчасти с кристаллитами в-ва пленки или с полностью покрытой пленкой подложкой. В то время, как первые кристаллиты пленки обычно конденсируются в параллельном положении по отношению к подложке, кристаллиты, выпадающие на частично покрытую пленкой подложку, ориентируются в иных ориентировках: грань куба пленки параллельна плоскости спайности подложки и повернута по отношению к ней на 45° или (110) грань пленки параллельна плотности спайности подложки. Когда подложка полностью покрыта пленкой, то для следующих слоев создаются условия, аналогичные тому, что и для собственного роста. Кристаллиты, возникающие в следующие стадии, дают двойники по (111). Возникновение иных по ориентировке кристаллитов связано с толщиной слоя и т-рой. Рассматривается возможный механизм роста испаряющихся слоев. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 18216. В. Франк-Каменецкий

66634. **Исследование процесса окисления тонких монокристальных пленок PbS на воздухе методом дифракции электронов. Зимкина Т. М.**, Ж. техн. физ., 1958, **28**, № 5, 999—1005

Электронографически исследован процесс окисления тонких монокристаллич. пленок PbS, сублимированных в вакууме на подогретые сколы NaCl. Прогрева-

ние на воздухе свободных пленок, отслоенных с помощью воды от NaCl, при т-рах <400° приводит к образованию двух окисных фаз. В случае тонких пленок (порядка 100—150 A) преобладает окисная фаза, характеризующаяся тетрагон. объемноцентр. решеткой с параметрами *a* 3,94, *c* 13,04 A. В более толстых пленках, кроме тетрагон. фазы, возникает ланаркит $PbO \cdot PbSO_4$. При 400—500° установлено образование двух окисных продуктов. Один из них характеризуется монокл. решеткой с параметрами *a* 10,14, *b* 5,70, *c* 13,25 A, β 80°36′. Решетка другого окисного продукта ромбическая с параметрами *a* 11,75, *b* 11,58, *c* 7,30 A. Оба эти продукта появляются в результате окисления пленок PbS при т-рах > 400°. Однако можно утверждать, что в одних случаях преимущественно возникает монокл. окисел, в других — ромбический. Уточнить условия появления того или другого продукта пока не удалось. Параметры решеток окисных продуктов не совпадают с параметрами известных решеток соединений Pb, кроме решетки ланаркита.

Резюме автора

66635. Факторы магнитного рассеяния нейтронов при наличии экстинкции. Чандрасекхар, Уэйсс (Neutron magnetic scattering factors in the presence of extinction. Chandrasekhar S., Weiss R. J.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 9, 598—599 (англ.)

Предложен метод определения структурного фактора для магнитных в-в при наличии экстинкции для случая полностью поляризованных нейтронов, аналогичный способу, в котором используются поляризованные рентгеновские лучи. Приведена таблица и ур-ния, с помощью которых вычисляется структурный фактор.

Н. Раннев

66636. Отражение нейтронов с длиной волны 4 A кристаллом бериллия. Хей, Паттенден, Эгелстафф (The scattering of 4 A neutrons by a beryllium crystal. Hay H. J., Pattenden N. J., Egelstaff P. A.), Acta crystallogr., 1958, **11**, № 3, 228—229 (англ.)

Обнаружено отражение нейтронов с $\lambda \approx 4$ A от плоскостей (0001) и $(11\bar{2}1)$ (для которых атомный фактор равен 0) монокристаллов Be. При исследовании использовался пучок нейтронов, пропущенных через поликристаллич. Be. Фиксировались нейтроны, рассеянные под углом $2\Theta = 73°$, которые соответствовали длине волны 4,26 A для плоскости (0001) и 2,13 A для плоскости (0002). Исследовалось также рассеяние при 300°, при этом скорость счета нейтронов составляла 0,96 ± 0,20 относительно скорости счета при комнатной т-ре. Проведенное рентгеновское исследование отражения (0001) с Mo-K_α-излучением не обнаружило никаких заметных отражений, имеющих интенсивность большую, чем фоновое рассеяние. Указывается на необходимость дальнейшего исследования причины возникновения аномального отражения нейтронов.

Н. Раннев

66637. Нейтронографическое изучение кристаллов, содержащих водород. Леви, Питерсон (Neutron diffraction studies of hydrogen containing crystals. Levy H. A., Peterson S. W.), Revs Mod. Phys., 1958, 30, № 1, 101 (англ.)

Краткий обзор нейронографич. исследований, выполненных в основном в Окриджской национальной лаборатории США.

Н. Раннев

66638. Кристаллическая и магнитная структура хромита меди. Принс (Crystal and magnetic structure of copper chromite. Prince E.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 9, 554—556 (англ.)

Проведено нейтронографич., а также повторное рентгенографич. и магнитное исследование порошка $CuCr_2O_4$. Образцы получены совместным нагреванием $CuCO_3$ и Cr_2O_3 в присутствии O_2 при 1200°. Параметры тетрагон. решетки: *a* 6,04, *c* 7,78 A, $Z = 4$, ф. гр. $I\bar{4}2d$. Параметры ячейки в гранецентрированном аспекте (*c*/*a* 0,91) и установленная структура соединения, являющаяся тетрагонально искаженной структурой шпинели, совпадают с литературными данными (РЖХим, 1955, 45335). Структура найдена методом проб. Положения атомов: Cu в 4 (*a*) 000; Cr в 8 (*d*) *x* ¼ ⅛ с *x* 0,525; 0 в 16 (*e*)*xyz* с *x* 0,280, *y* 0,028, *z* 0,120. Координационный полиэдр иона Cu искажен в направлении от тетраэдра к квадрату (с углом O—Cu—O 103°). Отмечается, что подобное искажение кислородного октаэдра иона Cu найдено в структуре феррита Cu (РЖХим, 1957, 73758), относящейся к типу обратной шпинели. Полиэдры Cu слегка повернуты около оси *c*, а ионы Cr несколько смещены со своего идеального положения в структуре шпинели. Измерен магнитный момент соединения, оказавшийся равным 0,45 μ_B при 77° K и 0,51 μ_B при 1,3° K. Нейтронографич. исследование, проведенное при 300° K и при 77° K, подтвердило треугольное расположение магнитных моментов ионов Cu и Cr (Yafet Y., Kittel C., Phys. Rev., 1952, 87, 290).

Л. Школьникова

66639. Новый метод приготовления тонких металлических пленок для электронной микроскопии. Такахаси, Кадзато (Nouvelle méthode de préparation de films métalliques minces en microscopie électronique. Takahashi Noboru, Kazato Kenji), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 19, 1408—1411 (франц.)

См. РЖФиз, 1957, 20444.

66640. Выявление зернистой структуры при наклепе и возврате технического. титана методом электронной микроскопии. Сольнье (Mise en évidence en micrographie électronique d'une structure cellulaire au cours de l'écrouissage et de la restauration du titane commercial. Saulnier Adrien), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 18, 1319—1322 (франц.)

См. РЖМет, 1957, 11058.

66641. О предполагаемом контрасте при электронномикроскопическом отображении атомов кристаллической решетки. Нирс (Über den vermutlichen Kontrast bei der elektronenmikroskopischen Abbildung von Atomen in Kristallgittern. Niehrs H.), Optik, 1956, **13**, № 9, 399—403 (нем.)

Теоретически исследуется вопрос о том, достаточен ли контраст электронномикроскопич. изображения для того, чтобы в электронном микроскопе, обладающем достаточной разрешающей способностью, можно было увидеть атомы кристаллич. решетки. Автор приходит к выводу, что при целесообразном выборе толщины исследуемого кристалла и правильной ориентации последнего относительно направления электронного пучка атомы кристаллич. решетки можно увидеть на электронных микрофотографиях.

А. Розенфельд

66642. Измерение кристаллических уступов, постоянной решетки и атомного радиуса с помощью автоэлектронного микроскопа. Дрекслер (Die Messung von Kristallstufen, Gitterkonstante und Atomradius mit Feldemissions-Mikroskopen. Drechsler M.), Z. phys. Chem. (DFR), 1956, **6**, № 5-6, 272—285 (нем.)

По снимкам, полученным с металлич. острия в электронном проекторе, определены высоты уступов, образующихся на разных гранях монокристаллич. острия при некоторых видах обработки (отжиг, травление в электрич. поле при комнатной и повышенной т-рах). Наблюдаемые на некоторых снимках спирали автор связывает с наличием в монокристалле винтовой дислокации. Рассчитаны высоты наименьших возможных уступов для идеального кристалла и для кристалла с винтовой дислокацией. Экспериментально определенные для W высоты уступов совпадают с теоретически ожидаемыми. По электронномикроско-

пич. данным определены постоянная решетки d и атомный радиус r W: $d = 3{,}3 \pm 0{,}8$ А, $r = 1{,}4 \pm 0{,}3$ А: по рентгенографич. данным $d = 3{,}16$ А, $r = 1{,}41$ А

Э. Эстрин

66643. **Дырочные зоны в кристаллах с решеткой типа NaCl. Кучер Т. И.,** Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, 34, № 2, 394—404 (рез. англ.)

Рассматривается энергия и функция состояния куб. кристалла типа NaCl без одного электрона (дырка) в многоэлектронном приближении Фока, в предположении сильной связи. Показано существование трех дырочных зон, соприкасающихся в точке $\mathbf{K} = 0$, соответствующей стационарному значению (но не минимуму) энергии кристалла. Зависимость энергии E от $\mathbf{K}$ в окрестности точки $\mathbf{K} = 0$ неизотропна и не имеет тензорного характера. Актуальной для проводимости является зона наиболее легких дырок, имеющая 4 абс. минимума в точках $\mathbf{K}$ $\{\pm \pi/d;\ \pm \pi/d;\ \pm \pi/d\}$ и 3 относительных минимума при $\mathbf{K}$ $\{\pm 2\pi/d;\ 0;\ 0\}$, $\{0;\ 2\pi/d;\ 0\}$ и $\{0;\ 0;\ \pm 2\pi/d\}$. Даны значения эффективных масс при $\mathbf{K} = 0$ для разных направлений $\mathbf{K}$, а также написан тензор эффективных масс для указанных экстремальных точек. Численные результаты приведены для KCl.

Резюме автора

66644. **Визуализация областей Вейсса с помощью эффекта Фарадея. Кой** (Zichtbaarmaking van gebieden van Weiss door het Faraday-effect. Kooy C.), Philips techn. tijdschr., 1957, **19**, № 12, 371—374 (гол.)

66645. **Применение позитронов для исследования электронной структуры металлов. Даниэль** (Emploi du positron pour l'étude de la structure électronique des métaux. Daniel E.), J. phys. et radium, 1957, 18, № 12, 691—693 (франц.; рез. англ.)

66646. **Расположение и плотность дислокаций в кристаллах тантала. Бакиш** (Dislocation configurations and densities in tantalum crystals. Bakish R.), Acta Metallurgica, 1958, **6**, № 2, 120—122 (англ.)

66647. **Исправление к статье: Баттерман «Выступы, ямки и скорость травления в кристаллах германия»** (Erratum.—), J. Appl. Phys., 1958, **29**, № 2, 233 (англ.)

К РЖХим, 1958, 42443

66648. **Влияние давления на ионы CN−, растворенные в решетке галогенидов щелочных металлов. Сликхаус, Дриккамер** (Effect of pressure on CN− dissolved in an alkali halide lattice. Slykhouse T. E., Drickamer H. G.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1226—1227 (англ.)

66649. **Диффузия кобальта и хрома в хромитовой шпинели. Сан** (Diffusion of cobalt and chromium in chromite spinel. Sun R.), J. Chem. Phys., 1958, **28**, № 2, 290—293 (англ.)

При т-рах 1400—1600° изучена диффузия Co и Cr в спеченных образцах $CoCr_2O_4$. По мнению автора, в этой области т-р протекает преимущественно объемная диффузия. Получены следующие ур-ния диффузии: $D(\mathrm{Co}) = (10^{-3})\exp(-51\,000/RT)$ и $D(\mathrm{Cr}) = (2)\exp(-70\,000/RT)$.

Резюме автора

66650. **Экспериментальное изучение переноса ионов свинца и одновалентного таллия в кристаллах KCl. Фредерикс, Скотт** (Transference experiments on lead and thallous ions in potassium chloride crystals. Fredericks William J., Scott Allen B.), J. Chem. Phys., 1958, **28**, № 2, 249—252 (англ.)

Исследована электролитич. миграция Pb и Tl в кристаллах KCl, содержащих небольшие добавки TlCl и $PbCl_2$. Установлено, что Pb движется к аноду. Это показывает, что Pb связан с отрицательно заряженным комплексом. Tl заметно не мигрирует при т-рах < 600°; при более высоких т-рах Tl переносится к катоду. По-видимому, Tl при повышенных т-рах может существовать в виде простого катиона. Относительно же существования комплексных ионов при более низких т-рах эксперим. данные не дают достаточно определенных указаний.

Резюме авторов

66651. **Представление оптических характеристик поглощающих сред в инфракрасной области на основе модели резонатора с вязким трением. I. Метод. II. Щелочно-галоидные кристаллы. Кисловский Л. Д.,** Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 5, 672—684; 1957, **2**, № 2, 186—194

66652. **Получение просветляющих пленок, прозрачных в инфракрасной области спектра. Широкшина З. В., Суйковская Н. В.,** Оптика и спектроскопия, 1958, **4**, № 1, 82—86

Исследована возможность получения из р-ров гидролизующихся соединений пленок, прозрачных в ИК-области спектра, на поверхности стекла и кристаллов. Произведен расчет спектральных кривых отражения для высокоотражающих оптич. сред (с показателем преломления 2,6 и 2,8) с пленками различной толщины и различными значениями показателя преломления. Показано, что пленки окислов Ti, Ge и Sb могут быть использованы для уменьшения отражения ИК-излучения в области 3—12 μ.

Резюме авторов

66653. **Фосфор на основе смешанного силиката и вольфрамита Ca. Получение и физические свойства. Джонс** (The calcium-silicate-tungstate phosphor. Preparation and physical properties. Jones Shannon), J. Electrochem. Soc., 1958, **105**, № 1, 37—40 (англ.)

Приведен типичный состав шихты и описан способ получения фосфора на основе смешанного силиката и вольфрамата Ca (I). Длина волны в максимуме полосы флуоресценции вольфраматной фазы зависит от содержания активатора — Pb. Добавление CaF_2 к шихте вызывает увеличение среднего диаметра частиц фосфора (I). Можно получить более мелкозернистые фосфоры (I, $CaSiO_3$, $CaWO_4$), если до прокаливания фосфора предварительно прогреть шихту при 500°.

Из резюме авторов

66654. **Фотоосаждение люминесцентных экранов. Садовский, Пейн** (Photodeposition of luminescent screens. Sadowsky M., Payne P. D., Jr), J. Electrochem. Soc., 1958, **105**, № 2, 105—107 (англ.)

66655. **Новые применения светящихся составов. Мак-Киг** (Modern applications of luminescent materials. McKeag A. H.), Industr. Chemist, 1956, 32, № 375, 152—156 (англ.)

66656. **Влияние температуры на рекомбинационное взаимодействие центров голубой и зеленой люминесценции в фосфоре ZnS-Cu. Винокуров Л. А., Фок М. В.,** Оптика и спектроскопия, 1958, **4**, № 1, 118—121

66657. **Спектры поглощения и люминесценции кристаллофосфора KBr—In и их изменение под действием рентгеновых лучей. Кац М. Л., Никольский В. К.,** Оптика и спектроскопия, 1958, **4**, № 3, 354—357

Показано, что активаторные ионы In^+ и Sn^{2+}, имеющие изоэлектронные оболочки, обусловливают бо́льшее сходство спектров поглощения, возбуждения, люминесценции и других свойств монокристаллов KBr, активированных этими ионами. Подобное сходство свидетельствует о том, что процессы поглощения в указанных фосфорах связаны с переходами электронов между уровнями ионов активатора, которые смещены по сравнению с уровнями свободной примеси под действием внутрикристаллич. поля. Изменения спектров поглощения под действием рентгеновских лучей вызваны образованием атомарных центров, возникающих вследствие захвата ионами активатора свободных электронов.

Резюме авторов

66658. О глубоких уровнях захвата в фосфорах-ZnS. Ребане К. С. К., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 2, 211—216

В работе исследованы глубокие уровни захвата в фосфорах ZnS. Установлено, что во всех фосфорах ZnS-Cu существуют уровни, с которых заряды освобождаются при т-рах 110 и 190°. Показано, что на свечения слабой интенсивности температурное тушение действует при более низких т-рах, чем на свечения высокой интенсивности, и указывается, что это может быть причиной отсутствия термолюминесценции в области ~110°. Получен также спектр высвечивающего действия света в области 485—1200 *мμ*. Резюме автора

66659. Люминесценция кристаллов сульфида кадмия. Еременко В. В., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 3, 348—353

Проведено исследование люминесценции различных кристаллов CdS при 20° К с целью уточнения природы их свечения. Установлено наличие по крайней мере шести типов пространственно разделенных центров, связанных с нарушениями кристаллич. решетки CdS; с двумя из них связана «зеленая» люминесценция, с остальными — «голубая». Выделены колебательные серии полос. Резюме автора

66660. Люминесценция кристаллического антрацена при T=20.4° К. Прихотько А. Ф., Фуголь И. Я., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 3, 335—343

Исследованы спектры поляризованной люминесценции (Л) антрацена при т-ре жидкого водорода. Обнаружено изменение интенсивности линии Л при переходе от одного образца к другому. Спектры Л сравниваются со спектрами поглощения. Обсуждается вопрос о природе Л в чистом кристаллич. антрацене. Резюме авторов

66661. Спектры поглощения и люминесценции щелочногалоидных монокристаллов, активированных индием. Дунина А. А., Моргенштерн З. Л. Шамовский Л. М., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 1, 105—109

Монокристаллы хлоридов, бромидов и йодидов Na, K, Rb и Cs выращивали из расплава с примесью металлич. In в качестве активатора. В спектрах поглощения этих кристаллов имеется слабая длинноволновая полоса и более интенсивная коротковолновая, а у йодидов, кроме того, еще более интенсивная полоса на краю собственного поглощения основного в-ва фосфора. Все полосы обладают структурой. При переходе от хлоридов к бромидам и йодидам полосы смещаются в сторону длинных волн. Спектры возбуждения аналогичны спектрам поглощения. Спектры излучения состоят из широкой полосы, иногда сложной. При возбуждении в различных полосах поглощения In, а также при возбуждении рентгеновскими лучами спектры люминесценции большинства фосфоров не изменяются. А. Хейнман

66662. Флуоресценция алмазов. Дайер, Маттьюс (The fluorescence of diamond. Dyer H. B., Matthews I. G.), Proc. Roy. Soc., 1958, **A243**, № 1234, 320—355 (англ.)

Фотографическим и фотоэлектрич. методами изучены спектры флуоресценции алмазов. Группа линий в области 3650 А возбуждает флуоресценцию исследованных алмазов типа I и II *a*, но не типа II *b*. Спектры флуоресценции обычно состоят из одной или более «систем» линий, причем каждая система состоит из одной узкой интенсивной (главной) линии, сопровождаемой группой более широких линий, перекрывающихся с широкой полосой. Эти системы сопоставлены со спектрами поглощения тех же алмазов. Получены спектры возбуждения флуоресценции при главных линиях 4150 и 5032 А. Исследовано влияние облучения и последующей тепловой обработки на спектры флуоресценции. На основе полученных результатов обсуждается природа центров свечения. Резюме авторов

66663. Термолюминесценция и окрашивание LiF под действием α-частиц, электронов, γ-лучей и нейтронов. Морхед, Даниэлс (Thermoluminescence and coloration of lithium fluoride produced by alpha particles, electrons, gamma rays, and neutrons. Morehead Frederick F., Daniels Farrington), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 6, 1318—1324 (англ.)

В результате облучения кристаллов LiF α-частицами (2 *Мэв*), электронами (2 *Мэв*), γ-лучами Co^{60} (1 *Мэв*) и тепловыми нейтронами при 20° возникают *F* (2500 А), *M* (4400 А) и *R* (3130 и 2800 А) полосы поглощения. Для образования одного *F*-центра в начале облучения указанными четырьмя типами излучений требуется соответственно 700, 140, 65 и 65 *эв*. Наибольшей оптич. устойчивостью обладают *F*-центры, созданные электронами. Максим. конц-ия *F*-центров (до 10^{21} $см^{-3}$) достигается при облучении α-частицами. Форма кривых термовысвечивания зависит от типа излучения и его дозы. С ростом дозы увеличивается доля светосуммы, высвечиваемая при высоких т-рах. Излученная светосумма пропорциональна числу разрушенных *F*-центров. На 10^4 освобожденных *F*-электронов излучается 1 фотон. Аналогия в действии различных излучений приписана общности основного процесса — образования вакансий и освобождения электронов. Рассмотрены возможные причины специфики действия различных излучений. А. Хейнман

66664. Химический метод определения силы осциллятора *F*-центров. Скотт, Хилс (Chemical determination of the oscillator strength of *F* centers. Scott Allen B., Hills Marian E.), J. Chem. Phys., 1958, **28**, № 1, 24—27 (англ.)

Предложен хим. метод определения конц-ии *F*-центров в аддитивно окрашенных кристаллах KCl, основанный на измерении кол-ва H_2, выделяющегося при растворении таких кристаллов в воде. При этом предполагается, что все валентные электроны избыточного K образуют *F*-центры, т. е. что один атом H соответствует одному *F*-центру. В этом методе устранены недостатки существующих хим. методов определения конц-ии *F*-центров. С помощью измеренных в различных образцах конц-ий *F*-центров по ф-ле Смакула $N_f = 2{,}522 \cdot 10^{16} D_m W$ $см^{-3}$ вычислено, что сила осциллятора *f* равна 1,17 ± 0,15. Поглощение D_m в максимуме *F*-полосы и ее полуширина *W* определены из спектра поглощения. Значительное расхождение между найденным значением *f* и результатами магнитных методов измерений (РЖХим, 1957, 29737; 1958, 13630) указывает, по мнению авторов, на принципиальный порок в теории *F*-центров. А. Хейнман

66665. Изменение характеристик люминесценции ZnS в результате возбуждения ионами H_2^+. III. Бертольд (Veränderung der Lumineszenz von ZnS nach Anregung durch H_2^+ Ionen. III. Teil. Berthold Wolfgang), Vakuum-Technik, 1957, 6, № 6, 130—138 (нем.)

На основе существующих представлений о зонной модели свечения ZnS-фосфоров и кристаллохим. природе центров люминесценции предложен механизм влияния ионов H_2^+ на кинетич. и стационарные характеристики люминесценции фосфоров ZnS-Ag, ZnS-Cu и ZnS-Mn, исследованных в предыдущих работах (части I, II см. РЖХим, 1958, 16909, 60016). Дан обзор работ по указанным вопросам. Библ. 37 назв. А. Хейнман

66666. Повреждение пластмассовых сцинтилляторов ионизирующими излучениями. II. Розман И. М., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1958, 22, № 1, 60—66

Сообщение I см. РЖХим, 1957, 57145

66667. **Модели экситонов в галогенидах щелочных металлов.** Декстер (Exciton models in the alkali halides. Dexter D. L.), Phys. Rev., 1957, **108**, № 3, 707—712 (англ.)

Экситонные возбуждения в кристаллах галогенидов щелочных металлов трактуются в рамках двух моделей: а) модель переноса электрона предполагает перенос электрона к ближайшему иону металла; б) модель возбуждения — возбужденный электрон галоида находится в поле иона галоида, описывающемся потенциалом Маделунга. Приведены новые вычисления энергии, сил осцилляторов и распределений зарядов, основанные на этих моделях. Показано, что обычное применение метода линейной комбинации атомных орбит в модели переноса электрона дает качественно неправильные результаты для волновых функций, не согласующиеся даже с исходной моделью. Модель возбуждения, в которой использована волновая функция, предложенная в работе автора (Phys. Rev., 1951, **83**, 435) дает качественно правильные результаты и пригодна в качестве нулевого приближения. Из этой модели следует качественно правильное распределение заряда; энергия первого экситонного состояния NaCl равна 7,9 *эв*, что сравнимо с эксперим. значением 7,7 *эв*, сила осциллятора $f = 0,4$. М. Галанин

66668. **Связь между двойными лучепреломлением и деформацией в некоторых галогенидах щелочных металлов.** Бансигир, Ийенгар (The strees birefringence relation in some alkali halides. Bansigir K. G., Iyengar K. S.), Proc. Phys. Soc., 1958, **71**, № 2, 225—230 (англ.)

66669. **Поглощение поляризованного света монокристаллами пирена и хризена.** Еременко (Вбирання поляризованого світла монокристалами пірену та хризену. Єременко В. В.), Укр. фіз., ж., 1958, 3, № 1, додаток, 49—55 (укр.; рез. русск., англ.)

66670. **Поглощение и люминесценция кристаллических растворов стильбена в толане при 20° К.** Фуголь (Вбирання та люмінесценція кристалічних розчинів стильбену в толані при 20° К. Фуголь І. Я.), Укр. фіз. ж., 1958, **3**, № 1, додаток, 40—48 укр.; рез. русск., англ.)

Исследованы спектры поглощения и люминесценции кристаллич. р-ров стильбена в толане при 20° К; получены кривые примесного поглощения $\varkappa(\nu)$ и кривые распределения интенсивности в спектре люминесценции. Изучение спектров поглощения проведено на кристаллич. лепестках, полученных методом возгонки. Для исследования спектров люминесценции специально выращивались большие монокристаллы толана с примесью стильбена. Резюме автора

66671. **Спектры люминесценции комплексных ураниловых соединений. I, II.** Володько Л. В., Севченко А. Н., Оптика и спектроскопия, 1958, **4**, № 1, 40—46, 47—54

I. Получены комплексные соли уранилнитрата с молекулами диэтилового эфира, этилацетата, ацетона, нитрометана, метилового спирта, а также уранилацетата с молекулами метилового, этилового и изоамилового спиртов в кристаллич. решетке и изучены их спектры люминесценции.

II. Рассмотрено влияние хим. природы молекул, образующих кристаллич. решетку ураниловых солей, на спектры люминесценции уранилнитрата и уранилацетата. Показано, что частота электронного перехода и частоты колебаний иона уранила зависят от природы взаимодействующих с ним молекул. Тонкая структура спектров, наблюдаемая при низких т-рах, обусловлена в основном переходами между уровнями энергии кристаллич. решетки, и только небольшая часть линий может быть вызвана переходами между электронноколебательными уровнями иона уранила. Резюме авторов

66672. **Об оптических свойствах металлов в инфракрасной области.** Силин В. П., Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, **34**, № 3, 707—713 (рез. англ.)

Для описания оптич. свойств металлов в ИК-области применена теория ферми-жидкости Ландау. Показано, что получающиеся при этом результаты существенно отличаются от соответствующих результатов обычной электронной теории металлов. Резюме автора

66673. **Температурные характеристики фосфоров — силикатов Ba, Sr, Li.** Мак-Киг (Temperature characteristics of barium, strontium, lithium silicate phosphors. McKeag A. H.), J. Electrochem. Soc., 1958, **105**, № 2, 78—81 (англ.)

66674. **Парамагнитное резонансное поглощение V-центров в LiF.** Вудрафф, Кенциг (Paramagnetic resonance absorption of a V-center in LiF. Woodruff T. O., Känzig W. Rept. General Electr. Res. Lab., 1957, № 1827, 39 pp., ill.) (англ.)

66675. **Влияние температуры на электролюминесценцию порошкообразных люминофоров.** Казанкин О. Н., Петошина Л. Н., Оптика и спектроскопия, 1958, **4**, № 1, 76—81

Исследовано изменение интенсивности электролюминесценции (Э) в зависимости от т-ры Э и влияние т-ры на форму волн яркости для ряда порошкообразных люминофоров. Интенсивность Э возрастает при увеличении т-ры. Положение максимума зависит от хим. природы люминофоров, тушащих примесей и частоты приложенного напряжения. Положение максимума кривой Э не соответствует положению максимума на кривой термич. высвечивания и, таким образом, максим. увеличение яркости Э при повышении т-ры не определяется только термич. освобождением электронов с уровней захвата. Теория, предложенная Торнтоном (РЖХим, 1957, 36984) и учитывающая совместное влияние поля и т-ры на освобождение электронов с уровней захвата, дает форму кривой Э, близкую к полученной. Резюме авторов

66676. **V-центры галогенидов щелочных металлов.** Камисаки Хироси, Нихон буцури гаккайси, Buturi, 1958, **13**, № 1, 28—29 (японск.)

66677. **Сверхтонкое взаимодействие и спин-электронный резонанс в поляронах и экситонах.** Дейген М. Ф., Пекар С. И., Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, **34**, № 3, 684—687 (рез. англ.)

Показано, что в поляронах и экситонах обусловленная сверхтонким взаимодействием поправка энергии в первом приближении равна нулю. Следовательно, равна нулю определяемая сверхтонким взаимодействием ширина области спин-электронного резонанса в полярных экситонах. Экспериментально установленная узость полос спин-электронного резонанса в металл-аммиачных р-рах служит добавочным доказательством того, что в них носителями тока являются поляроны. Показано, что при интенсивном освещении кристалла стационарная конц-ия экситонов может быть настолько велика, что возможно эксперим. обнаружение парамагнитного поглощения в экситонах. Поглотившие радиоквант экситоны в силу оптич. правил отбора обладают очень большим временем жизни по отношению к высвечиванию. Резюме авторов

66678. **К вопросу об особенностях фотопроводимости в селениде кадмия.** Свечников С. В., Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, **34**, № 3, 548—554 (рез. англ.)

Рассматриваются особенности фотопроводимости в монокристаллах CdSe при возбуждении красным светом с λ 7740 A и рентгеновскими лучами. Первый случай соответствует линейной проводимости при кван-

товом выходе $\beta^* = \text{const}$ и $\tau = \text{const}$, второй — нелинейной фотопроводимости, при которой $\beta = \beta^*$ (L, J_{ϕ}, t) и $\tau = \tau$ (L, J_{ϕ}). Для объяснения наблюдаемых особенностей фотопроводимости в монокристаллах CdSe предлагается схема двухступенчатого возбуждения. Резюме автора

66679. **Структурная чувствительность низкотемпературной ионной проводимости кристаллов NaCl. Фишбак, Новик** (Structure sensitivity of the low-temperature ionic conductivity of NaCl crystals. Fischbach D. B., Nowick A. S.), Phys. and Chem., Solids, 1957, **2**, № 3, 226—231 (англ.)

Исследована стационарная структурно-чувствительная ионная проводимость σ синтетич. монокристаллов NaCl фирмы Harshaw при т-рах 20—100°, при которых зависимость $\lg \sigma = f(1/T)$ линейна. В результате отжига при ~600° в течение 4—8 час. в атмосфере He или на воздухе σ возрастает в ~ 2,5 раза. Холодная обработка давлением и последующий возврат при т-рах 20—160° вызывает все большее, по мере повышения т-ры, уменьшение σ. Энергия активации проводимости ε не зависит от обработки кристалла и всегда остается равной 1,07 ± 0,05 *эв*. Результаты интерпретируют, исходя из предположения, что низкотемпературная σ определяется конц-ией 2-валентных катионов, которые по правилу сохранения электронейтральности сопровождаются равным числом носителей тока — катионных вакансий. На основании аналогии в поведении σ и способности к образованию *F*-центров в структурно-чувствительной области (РЖХим, 1956, 77412) увеличение σ при термич. обработке приписано переходу катионных примесей и вакансий из агрегированного состояния в р-р, а уменьшение σ при деформации и возврате — осаждению этих дефектов на дислокациях. А. Хейнман

66680. **Свойства полупроводника InSb. Родо** (Propriétés du semi-conducteur InSb. Rodot Michel), J. phys. et radium, 1958, **19**, № 2, 140—150 (франц.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 85 назв.

66681. **Исследование электрических и термоэлектрических свойств AlSb. Наследов Д. Н., Слободчиков С. В.**, Ж. техн. физ., 1958, **28**, № 4, 715—724

66682. **Электрические методы определения положений областей дислокаций в германии. Хогарт, Бейнем** (Electrical methods for determining the positions of dislocation regions in germanium. Hogarth C. A., Baynham A. C.), Proc. Phys. Soc., 1958, **71**, № 4, 647—653 (англ.)

66683. **Диэлектрические потери в кристаллогидратах и их связь с диффузионными явлениями. Ляст И. Ц.**, Ж. техн. физ., 1958, **28**, № 4, 827—831

Время релаксации для диэлектрич. потерь в кристаллогидратах определяется по скорости диффузии молекул кристаллизационной воды. Согласно рассматриваемому механизму, релаксационная поляризация обусловлена поступательным движением молекул воды. Сравнение с эксперим. данными проведено на примере гипса. Резюме автора

66684. **К вопросу о диэлектрической релаксации слабо связанных ионов в твердых диэлектриках. Лозовский В. Н., Лозовская Р. А.**, Изв. высш. учебн. заведений. Физика, 1958, № 1, 7—14

Рассмотрен вопрос о диэлектрич. релаксации слабо связанных ионов для случая, когда потенциальные ямы в местах локализации ионов нетождественны друг другу. Показано, что в этом случае имеет место набор диэлектрически активных времен релаксации и заметное расширение пика потерь. Поляризуемость слабо связанных ионов с ростом степени нетождественности потенциальных ям резко уменьшается. Резюме авторов

66685. **О диамагнетизме иона Томаса — Ферми. Тиц** (On the diamagnetism of the Thomas — Fermi ion. Tietz T.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1957, **7**, № 4, 427—431 (англ.; рез. русск.)

Дана простая и хорошо аппроксимирующая ф-ла для свободных положительных ионов. В качестве примера вычислена диамагнитная восприимчивость иона Томаса — Ферми как функция порядкового номера и зарядности иона. Полученные эксперим. результаты для щел. и щел.-зем. металлов хорошо согласуются с теорией. Резюме автора

66686. **Диамагнетизм плотного электронного газа. Венцель** (Diamagnetism of a dense electron gas. Wentzel Gregor), Phys. Rev., 1957, **108**, № 6, 1593—1596 (англ.)

Учет кулоновского взаимодействия в плотном электронном газе при нулевой т-ре формально упрощен путем введения эквивалентного гамильтониана, дающего правильное значение корреляционной энергии при высоких плотностях. В соответствующем приближении диамагнетизм плотного электронного газа оказывается таким же, как у невзаимодействующих электронов. Связь с продольными звуковыми возбуждениями или периодич. потенциалом не приводит к эффекту Мейснера. Резюме автора

66687. **Аномальные магнитные свойства $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$ и $MnSO_4 \cdot H_2O$. Датэ** (Anomalous magnetic properties of $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$ and $MnSO_4 \cdot H_2O$. Date Muneyuki), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 11, 1314 (англ.)

При изучении магнитной восприимчивости $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$ (I) и $MnSO_4 \cdot H_2O$ (II) при низких т-рах и парамагнитного резонансного поглощения в этих материалах обнаружены некоторые аномалии. Так, при исследовании парамагнитного резонанса на частотах 9800—18 000 *Мгц* в I была обнаружена аномальная ширина резонансных линий, тогда как в II резонансное поглощение в области гелиевых т-р вообще отсутствует, а выше т-ры жидкого азота становится очень сильным. На порошкообразных образцах I и II методом обычного моста переменного тока проведены измерения магнитной восприимчивости. I и II в области низких т-р обнаружили аномальный ход мол. восприимчивости: кривые зависимости восприимчивости от т-ры сильно отклоняются от кривой, выражающей закон Кюри, и указывают на то, что восприимчивость при низких т-рах почти не зависит от т-ры. А. Пахомов

66688. **Интерпретация магнитных свойств иттриевого граната, в котором ионы Fe^{3+} замещены ионами Al^{3+}, Ga^{3+} и Cr^{3+}. Виллер, Лорье** (Interprétation des propriétés magnétiques du grenat d'yttrium dans lequel des ions Al^{3+}, Ga^{3+} et Cr^{3+} ont été substitués à des ions Fe^{3+}. Villers Gérard, Loriers Jean), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 23, 2033—2036 (франц.)

Исследованы магнитные свойства соединений с общей ф-лой $(5-x)Fe_2O_3 \cdot xM_2O_3 \cdot 3Y_2O_3$, где M — Al, Ga, Cr. Измерения зависимости намагниченности насыщения указанных соединений от конц-ии x замещающих ионов показали, что при замене ионов Fe^{3+} ионами Al^{3+} и Ga^{3+} спонтанная намагниченность быстро падает с ростом x. Наоборот, замещение ионов Fe^{3+} ионами Cr^{3+} приводит сначала к увеличению намагниченности насыщения, при значении $x \approx 0,5$ она проходит через максимум, а затем быстро падает. Указанные магнитные свойства интерпретируются на основе представлений, развитых Неэлем. Согласно Неэлю, ионы металлов в гранате разбиваются на 3 подрешетки. В каждой молекуле 6 ионов Y^{3+} располагаются в позициях 24 *c*, 6 ионов Fe^{3+} — в тетраэдрич. позициях 24*d* и 4 оставшихся иона Fe^{3+} — в октаэдрич. позициях 16 *a*. Так как между подрешетками *a* и *d* существует сильное отри-

цательное взаимодействие, а ион Y^{3+} является немагнитным, то суммарный магнитный момент молекулы равен $6\,(\mu_{Fe^{3+}})_d - 4\,(\mu_{Fe^{3+}})_a = 10\mu_B$ (так как $\mu_{Fe^{3+}} = 5\mu_B$). Этот вывод хорошо подтверждается опытными данными. Для объяснения уменьшения намагниченности при замещении в иттриевом гранате ионов Fe^{3+} немагнитными ионами Al^{3+} и Ga^{3+} следует предположить, что Al^{3+} и Ga^{3+} располагаются в тетраэдрич. позициях 24*d*. Тогда для мол. магнитного момента получается: $(6-2x)\,(\mu_{Fe^{3+}})_d - 4\,(\mu_{Fe^{3+}})_a$, что указывает на спад намагниченности при увеличении x. Для интерпретации результатов, получающихся при замещении ионов Fe^{3+} ионами Cr^{3+}, приходится предположить, что ионы Cr^{3+} располагаются в октаэдрич. позициях 16*a*. Мол. магнитный момент в этом случае будет равен $6\,(\mu_{Fe^{3+}})_d - [(4-2x)\,(\mu_{Fe^{3+}})_a + 2x\,(\mu_{Cr^{3+}})_a] = 10 + 4x$, так как $\mu_{Cr^{3+}} = 3\mu_B$. А. Пахомов

66689. **Магнитная восприимчивость кварца, облученного нейтронами. Стивенс, Стерм, Силсби** (Magnetic susceptibility of neutron-irradiated guartz. Stevens D. K., Sturm W. J., Silsbee R. H.), J. Appl. Phys., 1958, **29**, № 1, 66—68 (англ.)

Описаны измерения зависимости магнитной восприимчивости кварца, облученного нейтронами, от времени облучения. Результаты интерпретируются в терминах плотности центров, возникших при облучении, и сравниваются с данными оптич. и рентгеноструктурного исследований облученного кварца. Резюме авторов

66690. **Магнитная восприимчивость сплава Pt_3Fe в интервале температур 20—900° К. Крангл** (Magnetic susceptibility of the alloy Pt_3Fe between 20 and 900 degrees absolute. Crangle J.), Nature, 1958, **181**, № 4609, 644—645 (англ.)

Исследована магнитная восприимчивость (χ) отожженного образца сплава Pt_3Fe в интервале т-р 20—900° К. Рентгенографич. исследования подтвердили наличие у образца сверхструктуры. При высоких т-рах χ подчиняется закону Кюри — Вейсса. При охлаждении, начиная с $\sim$ 200° К обнаруживаются отклонения от указанного закона. При 105° К кривая для χ имеет резко выраженный максимум, затем вплоть до 50° К χ падает, а после этого снова начинает расти. Измерения проводились в поле 8200 *э*. Измерения в различных полях не обнаружили заметных изменений зависимости χ от поля. Такой ход χ позволяет сделать заключение о том, что при низких т-рах упорядоченный сплав Pt_3Fe является антиферромагнитным. Установлено, что неупорядоченный сплав, получаемый в результате холодной обработки сплава с 25 ат.% Fe, является ферромагнитным. Таким образом, разупорядочение ведет к возникновению ферромагнетизма. Отожженные образцы сплавов с содержанием >25 ат.% Fe, также ферромагнитны. А. Пахомов

66691. **Парамагнитный резонанс в моногидрате ацетата меди. Абэ, Симада** (Paramagnetic resonance in copper acetate monohydrate. Abe Hidetaro, Shimada Junji), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 11, 1255—1258 (англ.)

Измерения проведены на монокристаллах $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$. Обнаружен спектр парамагнитного резонанса из трех линий вместо ожидаемой одной линии, возникающей обычно при переходах между подуровнями энергии ядерного спина $S = {}^1/_2$ иона Cu^{2+}. Наблюдавшийся спектр интерпретирован спин-гамильтонианом со спином $S = 1$ с константами: $g_z = 2{,}34 \pm 0{,}1$, $g_x = 2{,}05$, $g_y = 2{,}09$ ($\pm 0{,}005$, где x, y, z — главные оси внутрикристаллич. поля), $D = 0{,}34$, $E = 0{,}005$ (ошибка $\pm 0{,}005$ *см*$^{-1}$, D, E — аксиальная и ромбич. части константы электрич. расщеплений). Полученный результат объяснен в свете известного из рентгенографич. данных факта, что исследуемый кристалл состоит из удвоенных групп $Cu(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$, в которых 2 иона Cu^{2+} сближены до 2,64 А. Благодаря этому между ближайшими ионами Cu^{2+} возникают сильные обменные взаимодействия с энергией — $J\,S_1 \cdot S_2$; это приводит к сложению спиновых моментов ионов и начальным расщеплениям, описываемым константами D и E. Из значения D удалось оценить J, при 300° К $J = 116$ *см*$^{-1}$. Так как при 90° $J = 73$ *см*$^{-1}$ (Bleaney B., Bowers K. D., Phil. Mag., 1952, **43**, 372), следовательно, поскольку, обнаруженное расхождение лежит за пределами ошибок опыта, J возрастает с т-рой. Так как обменные взаимодействия могут возрастать лишь при сближении ионов, то авторы делают допущение, что расстояние Cu—Cu убывает при нагревании кристалла. Найдены значения углов $\Psi = -34{,}5° \pm 1{,}5°$, $\alpha = 33° \pm 1°$ (Ψ — угол между осью c кристалла и проекцией оси z поля кристалла на плоскость ac, отсчитываемый от оси c к a; α — угол между осью z и плоскостью ac). К. Валиев

66692. **Парамагнитное резонансное поглощение в пентагидрате сульфата двухвалентного хрома. Оно** (Paramagnetic resonance absorption in chromous sulphate pentahydrate. Ono Kazuo), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 11, 1231—1238 (англ.)

При комнатной т-ре изучен спектр парамагнитного резонанса ионов Cr^{2+} в трикл. монокристаллах соли $CrSO_4 \cdot 5H_2O$. Ион Cr^{2+} имеет четное число электронов и целый спин; поэтому кристаллич. поле низкой (ромбич.) симметрии, действуя через спин-орбитальную связь, полностью снимает спиновое вырождение нижнего уровня, вызывая значительное, порядка нескольких *см*$^{-1}$, общее расщепление уровня. Поэтому длина волны переменного поля должна быть малой; в опытах использовалось излучение с волнами 5,4, 6,6 *мм* (5-я и 6-я гармоники излучения магнетрона на длине волны 3 *см*); проведены измерения также на волне 1,1 *см*. При интерпретации спектра возникают трудности, связанные главным образом с большой величиной константы D (аксиальная часть энергии иона в электрич. поле кристалла) и наличия в элементарной ячейке двух магнитных ионов; кроме того, оказалось, что магнитные оси ионов не совпадают с осями кристалла. Найдены следующие значения констант спин-гамильтониана: $g_x = g_y \approx 2$, $g_z = 1{,}96$, $D = 2{,}24$, $E = 0{,}10$ *см*$^{-1}$ (E — ромбич. часть константы электрич. расщеплений). Интервалы между соседними спиновыми уровнями равны 1,94, 0,60, 6,42, 0,01 *см*$^{-1}$. Угол между осями z электрич. поля ромбич. симметрии на двух неэквивалентных ионах в ячейке равен, как и в кристаллах $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 86°. Вычислены, с учетом электрич. расщеплений, магнитная восприимчивость и теплоемкость кристалла. Ширина линий, возникающих при переходах между уровнями $1 \to 2$ и $2 \to 3$, зависит от ориентации кристалла в магнитном поле и изменяется от 1,3 до 3,0 *кэ* для 1-го перехода и от 1 до 1,5 *кэ* для 2-го перехода; эти значения, по-видимому, больше ширины, обусловленной магнитными взаимодействиями ионов. К. Валиев

66693. **Спектры протонного резонанса некоторых кристаллов, содержащих водород и фтор. Лин, Ричардс** (Proton resonance spectra of some crystals containing nitrogen and fluorine. Leane J. B., Richards R. W.), Spectrochim. acta, 1957, **10**, № 2, 154—160 (англ.)

Наблюдались линии магнитного резонанса протонов и ядер F в кристаллах ряда солей NH_4; по величине второго момента (ВМ) линий получены сведения о тепловом движении в кристаллах. ВМ протонной линии кристаллов $H_3N—BF_3$ равен 12,74 *э*^{2} при 293° К и 15,34 *э*^{2} при 20° К. Вычисленный для твердой решетки

ВМ равен 35,6 $э^2$ при учете одних только внутримолекулярных магнитных взаимодействий. Очевидно, что линия протонов сужена за счет движения группы H_3N; наиболее вероятный вид движения — переориентация H_3N вокруг оси связи N—B между тремя эквивалентными положениями. В солях NH_4 ВМ протонной линии, вычисленный при учете только внутримолекулярных взаимодействий в твердой решетке, равен 43 $э^2$, а с учетом межмолекулярных взаимодействий 50 $э^2$. Измеренные при 90 и 20° К значения ВМ протонной линии в кристаллах $(NH_4)_2 \cdot TiF_6$, $(NH_4)_2 \cdot GeF_6$, NH_4BF_6 лежат в пределах 14,3—6,1 $э^2$, что свидетельствует о быстром (с частотой $> 10^5$ *гц*) движении группы NH_4, что и сужает линии. При 90° К ВМ равен $\sim$ 6 $э^2$ для фторотитаната и фторогерманата; по-видимому, при этой т-ре еще существует беспорядочное движение группы NH_4; при 20° К ВМ равен ~ 11 $э^2$; при этой т-ре движение заключается, вероятно, во вращении вокруг оси C_2. Следовательно, энергетич. барьер, тормозящий движение групп NH_4, должен быть < 740 *кал/моль*, по сравнению с 4740 *кал/моль* в NH_4Cl. Это показывает, что если между протонами группы NH_4 и атомами F и образуются водородные связи, они должны быть очень слабыми; кроме того, число ближайших к протону атомов достигает (в фторогерманате) девяти; поэтому возможны слабо заторможенные перебросы водородной связи к соседним атомам. Рентгенография и ИК-спектроскопия изученных кристаллов дает результаты, согласующиеся с измерениями моментов линий. ВМ линии от ядер F изменяется в указанных кристаллах от 10 до 25 $э^2$ при 90° К; это соответствует жесткому расположению ядер F.

К. Валиев

66694. Теория парамагнитной релаксации. Темперлея. С у г и х а р а К а т а с и, Буссэйрон кэнкю, 1957, 2, № 6, 862—870 (японск.)

66695. Парамагнитная релаксация металлов и полупроводников (влияние примесей). Т а к э н о С ё д з о, Буссэйрон кэнкю, 1957, 2, № 6, 893—905 (японск.)

66696. К теории анизотропии кубических кристаллов. П о т а п к о в Н. А., Докл. АН СССР, 1957, **117**, № 6, 965—966

На основе метода спиновых волн найдена зависимость от т-ры константы магнитной анизотропии для куб. ферромагнитных кристаллов. При этом в отличие от предшествующих исследований учтено взаимодействие спиновых волн. Указанная температурная зависимость константы анизотропии имеет вид $K_1 = K_1^0\{1 - AT^{3/2} - BT^{5/2} + CT^3\}$, где A, B, C, и K_1^0 — некоторые постоянные, зависящие от величины магнитного взаимодействия спинов и от величины внешнего поля.

А. Пахомов

66697. Величина константы анизотропии K_1 и истинное значение g-фактора поликристаллических ферритов. С н и д е р (The K_1- and true g-values of polycrystalline ferrites. S n i e d e r J.), Appl. Scient. Res., 1957, 6, № 6, 471—473 (англ.)

Описан способ определения g-фактора в случае чистого поликристаллич. феррита. Если предположить, что кристаллич. анизотропия феррита не зависит от частоты налагаемого поля и что истинное значение g-фактора является для данного материала величиной постоянной, не зависящей от частоты и т-ры, то значение g можно определить из измерений на двух частотах: $\omega_1 = \gamma\mu_0(H_1^e + H_{p1}^e + H'_e)$ и $\omega_2 = \gamma\mu_0(H_2^e + H_{p2}^e + H'_A)$. Здесь μ_0 — магнетон Бора, H_{p1}^e и H_{p2}^e — внутренние поля, обусловленные пористостью материала, $H'_A = K_1/2\mu_0$ — эффективное поле, обусловленное кристаллич. анизотропией, K_1 — константа анизотропии, M — намагниченность насыщения феррита. Проведены измерения g и K_1 на серии ферритов $(NiO)_{0,5-x}(ZnO)_xFe_2O_3$. У феррита, содержащего 50% NiO, g-фактор равен 2,11, что хорошо согласуется с другими измерениями. Для K_1 при комнатной т-ре получено значение $-5{,}8 \cdot 10^3$ *дж/м³*, которое по порядку величины близко к значению $K_1 = -5{,}1 \cdot 10^3$ *дж/м³*, полученному ранее для монокристалла $NiO \cdot Fe_2O_3$ (Healy D. W., Phys. Rev., 1952, 86, 1009). Измерения, проведенные на тех же материалах при 3-й частоте, дали те же значения g и K_1, что подтверждает высказанные выше предположения.

А. Пахомов

66698. Катионные замещения в $BaFe_{12}O_{19}$. М о н е, Б а н к с (Cation substitutions in $BaFe_{12}O_{19}$. M o n e s A. H., B a n k s E.), Phys. and Chem. Solids, 1958, 4, № 3, 217—222 (англ.)

Исследовано влияние замещения части ионов Fe^{3+} ионами Al^{3+}, Ga^{3+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Ti^{4+} и Cr^{3+} на магнитные свойства феррокcдюра $BaFe_{12}O_{19}$ в области низких т-р. Измерения уд. намагниченности проводились на поликристаллич. образцах и на монокристаллах. Применявшиеся магнитные поля были недостаточны для того, чтобы намагнитить до насыщения поликристаллич. образцы, однако монокристаллы оказывались намагниченными до насыщения в направлении легкого намагничивания. На монокристаллах чистого $BaFe_{12}O_{19}$ и некоторых соединений, в которых ионы Fe^{3+} были частично замещены ионами Ga^{3+} и Al^{3+}, измерены при комнатной т-ре константы анизотропии. Как известно, магнитные свойства соединений типа $BaFe_{12}O_{19}$ существенно зависят от расположения катионов по узлам решетки. Кристаллич. структура $BaFe_{12}O_{19}$ изоморфна гексагон. структуре магнетоплумбита. Элементарная ячейка $BaFe_{12}O_{19}$ состоит из двух так называемых шпинельных блоков, сходных по структуре с шпинелью, отделенных друг от друга слоем ионов кислорода, содержащим в себе катион Ba. Результаты магнитных измерений привели авторов к выводу, что ионы Ga^{3+} статистически замещают ионы Fe^{3+} как в октаэдрич., так и в тетраэдрич. узлах шпинельных блоков, ионы Al^{3+} замещают Fe^{3+} преимущественно в октаэдрич. узлах этих блоков. Замещение ионов Fe^{3+} ионами Zn^{2+} ведет к росту уд. намагниченности $BaFe_{12}O_{19}$, и, следовательно, ионы Zn^{2+} располагаются главным образом в тетраэдрич. узлах шпинельных блоков. Наконец, замещение ионов Fe^{3+} ионами Ti^{4+}, Mg^{2+} и Cr^{3+} вызывает уменьшение намагниченности, и поэтому можно сделать вывод, что указанные ионы имеют тенденцию располагаться в шпинельных блоках преимущественно по октаэдрич. узлам.

А. Пахомов

66699. Исследование строения и магнитных характеристик электролитических осадков никеля в зависимости от условий их получения. П о л у к а р о в Ю. М., Сб. научн. тр. Моск. ин-т цветн. мет. и золота, Научно-техн. о-во цветн. металлургии, 1957, № 30, 342—361

66700. Кинетическое уравнение для ступеней на поверхности кристалла. Ч е р н о в А. А., Докл. АН СССР, 1957, **117**, № 6, 983—986

Показано, что поведение ступеней на кристаллич. поверхности в одномерной модели описывается статистически с помощью кинетич. ур-ния $\partial\rho/\partial t + V\partial\rho/\partial x = \int_0^{n/2}\rho(\nu, x, t) f(\nu, n-\nu) \rho(n-\nu, x, t)\, d\nu - \rho(n, x, t) \times [\int_0^n \rho(\nu, x, t) f((\nu, n)\, d\nu + \int_n^\infty \rho(\nu, x, t) f(n, \nu)\, d\nu]$, где $\rho(n, x, t)$ — плотность ступеней высоты n в момент времени t в точке x; $f(n, n') = v(n) - v(n')$ — относительная скорость ступеней. Проведено обобщение на двумерный случай. Полученное ур-ние пригодно для описания процессов коагуляции в системе любых частиц, движущихся в одном направлении с разными скоростями.

М. Клия

66701. **Кинематографическое исследование роста кристаллов β-титана с помощью эмиссионного микроскопа.** **Сорель-Штернберг, Арналь** (Étude cinématographique de la croissance des cristaux de titane β à l'aide du microscope électronique à émission. Sorel-Sternberg Micheline, Arnal Robert), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 1, 93—95 (франц.)

Исследована кинетика роста кристаллов Ti в плоских образцах (толщина 0,2—0,3 *мм*). Изображение, даваемое эмиссионным электронным микроскопом при увеличении ×30 на флуоресцирующий экран, снималось на кинопленку со скоростью 2 кадра в 1 сек. Наблюдались разные типы процессов рекристаллизации. Одна из форм роста кристалла приводит к превращению образца в монокристалл β-Ti при высокой т-ре с более значительной скоростью. Установлено, что процесс обусловлен преимущественно не поверхностной энергией, а возникновением напряжений в результате термич. обработки образца. А. М.

66702. **Монокристаллы антимонида алюминия и кристаллы его, содержащие *p — n*-переходы.** **Шелль** (Einkristalle und *pn*-Schichtkristalle aus Aluminiumantimonid. Schell Hans Achim), Z. Metallkunde, 1958, 49, № 3, 140—144 (нем.; рез. англ.)

Методом вытягивания из спец. графитового тигля в направлении [111] выращивались монокристаллы соединения AlSb длиной до 100 и диам. до 30 *мм*. Исходными продуктами служили Sb чистоты 99,996% и Al чистоты 99,995%. Очистка исходных продуктов производилась методом зонной плавки. Сплавление компонентов и вытягивание кристаллов производилось за одну операцию. Получены монокристаллы с проводимостью *p*-типа и уд. сопротивлением в 0,1 *ом см*, *n*-тип проводимости получен добавлением Te или Se к расплаву при вытягивании. Уд. сопротивление в этом случае в зависимости от величины добавки примеси изменялось от 10^{-2} до 10^{4} *ом см*. Получены *p — n*-переходы при вытягивании монокристаллов AlSb. Отжигом при 900° в атмосфере Ar и поверхностной обработкой, состоящей в травлении поверхности реактивом из HNO_3 и винной к-ты, пробивное напряжение в них повышено до 35 *в* при обратном токе < 300 *μa*. Ток в прямом направлении равен > 500 *μa/см²* при напряжении 2 *в*. Е. Васильева

66703. **Метод выращивания монокристаллов ниобата калия.** **Миллер** (Method for growing single crystals of potassium niobate. Miller C. E.), J. Appl. Phys., 1958, 29, № 2, 233—234 (англ.)

Описаны аппаратура и метод выращивания однородных кристаллов $KNbO_3$, обладающих пьезо- и ферроэлектрич. свойствами. Получены кристаллы весом 12—15 *г* и более. Из расплава $KNbO_3$ кристаллы не удается выращивать, так как при этом происходит частичное восстановление. Наиболее успешное выращивание проводилось из смеси 1,20 моля K_2CO_3 : 1,00 моль Nb_2O_5. Плавление велось в Pt-тигле. Кристалл выращивался на затравке, подвергавшейся реверсивному вращению при медленном охлаждении расплава (3 град/час). При одновременном медленном подъеме затравки удавалось получать более крупные кристаллы. Н. Шефталь

66704. **О двойниковой структуре никелевых пленок, электролитически осажденных на монокристаллах меди.** **Огава, Мидзуно, Ватанабэ, Фудзита** (On the twin structure of nickel films electrodeposited on single crystals of copper. Ogawa Shiro, Mizuno Joji, Watanabe Denjiro, Fujita Eiichi), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 9, 999—1006 (англ.)

См. РЖФиз, 1958, 13219.

66705. **Краткое сообщение о границах кристаллитов сурьмы в пленках, полученных возгонкой.** **Тамагусуку, Мацумото** (Short note on crystal boundaries in evaporated antimony films. Tamagusuku Susumu, Matsumoto Yoshiaki), Bull. Kyushu Inst. Technol. Math., Natur. Sci., 1956, № 2, 70—71 (англ.)

В поляризованном свете изучались межкристаллитные области в пленках Sb, полученных возгонкой. Предположено, что пленки Sb, осажденные из паров, могут находиться в двух различных кристаллич. состояниях. Резюме авторов

66706. **Кристаллографические свойства хлоргидрата прокаина.** **Роз** (Crystallographic properties of procaine hydrochloride. Rose Harry A.), Acta crystallogr., 1958, 11, № 4, 300—301 (англ.)

Кристаллы анестезирующего в-ва — хлоргидрата прокаина $n\text{-}(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OC(O)C_6H_4NH_2 \cdot HCl$ — получены из р-ра в смеси (этилацетат-этанол) в виде иголочек с удлинением вдоль *c* и простыми формами: {010}, {120} и {100}. При кристаллизации из водн. р-ра образуются пластинки по (010). Т. пл. 156,5—158°. Параметры ромбич. решетки: *a* 14,35, *b* 25,04, *c* 8,28 Å, ϱ 1,232, $Z = 8$, ф. гр. *Pcab*. Показатели преломления: $n_p(\|a)$ 1,540, n_m 1,564, $n_g > 1{,}70$ $2V = (+)$ 37°. Приведены значения *d* и *I* линий порошкограммы. Э. Г.

См. также: Рентгеногр. исслед. 66564, 67162, 68144. Электроногр. исслед. 66535. Фазовые превращения, полиморфизм 66775, 66781, 66815, 68145. Термодинамика 66748, 66756. Магнитные св-ва 66504, 66582—66584, 66591, 66612. Спектры и др. оптич. св-ва 66543, 66599, 66602, 66603. Природа хим. связи 66556, 66562, 66581, 66770. Приборы и оборудование 67363

ЖИДКОСТИ. АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор *А. Б. Алмазов*

66707. **К теории вириальных разложений для неидеальных газов.** **Зубарев Д. Н.**, Докл. АН СССР, 1958, 118, № 5, 903—906

Предлагается метод получения разложений термодинамич. функций по степеням плотности для классич. и квантовой статистик, основанный на применении теоремы Коши для обращения разложений плотности в ряд по активности. Ур-ние для среднего числа частиц $\overline{N} = -\partial\Omega(\Theta, V, \mu)/\partial\mu = \Sigma_{j\geqslant 1} \; V_j b_j \lambda^j$ (V — объем, $\lambda = \exp(\mu/\Theta)$ — абс. активность, b_j — величины, соответствующие приводимым интегралам Майера, $\Theta = kT$) переписывается в виде $\delta = \lambda f(\delta)$, определяющем в неявной форме плотность δ как функцию λ. Показано, что ур-ние состояния может быть записано в виде контурного интеграла $p(\delta)/\Theta = -(2\pi i)^{-1} \oint \lambda^{-1}\delta(\lambda) \ln[1 - \delta/\delta(\lambda)]d\lambda$ (p — давление), из которого путем разложения логарифмич. функции в ряд получается вириальное разложение. Найдены в явной форме соотношения между b_j и величинами, соответствующими неприводимым интегралам, а также разложение по степеням плотности для энергии. В. Цукерман

66708. **Двойные захваты и потери электронов при прохождении ионов гелия через газы.** **Аллисон** (Double electron capture and loss by helium ions traversing gases. Allison Samuel K.), Phys. Rev., 1958, 109, № 1, 76—84 (англ.)

Пучок ионов He^{2+} проходил через камеру, давление внутри которой было различным при разных экспериментах. В выходящем пучке измерялась конц-ия He^0 и He^+. Установлена возможность образования He из He^{2+} при однократном столкновении: в тех случаях,

когда в камере находился He или воздух при достаточно низком давлении, сечение σ_{20} процесса $He^{2+} \to He^0$ (аналогичные обозначения используются для других сечений) существенно превышало σ_{02} для случая, когда в камере находился водород. Ниже сечения даны в 10^{-17} *см*^{2} на 1 атом и перечислены в последовательности возрастания энергии ионов He^{2+}: 150; 250; 350; 450 *кэв*. Двойные захваты: водород σ_{20} 1,1; 0,87; 0,20; 0,12; σ_{20}/σ_{21} 0,04; 0,06; 0,03; 0,05; He σ_{20} 5,7; 2,7; 1,1; 1,1; $\sigma_{20}\sigma/_{21}$ 0,30; 0,19; 0,10; 0,15; воздух σ_{20} 11,8; 5,2; 2,1; 1,3; σ_{20}/σ_{21} 0,24; 0,15; 0,09; 0,08. Для двойных потерь измерения проведены для 250 и 450 *кэв* (в той же последовательности перечислены сечения); в некоторых случаях удалось определить лишь верхнюю границу сечений: водород σ_{02} $0,1 \pm 0,1$; $< 0,1$; σ_{02}/σ_{01} $\sim 0,02$; $< 0,01$; He σ_{02} $0,2 \pm 0,2$; $< 0,2$; σ_{02}/σ_{01} $\sim 0,02$; $< 0,01$; воздух σ_{02} $0,5 \pm 0,4$; $1,3 \pm 0,4$; σ_{02}/σ_{01} 0,02; 0,06. Выведены ур-ния для расчета изменения конц-ии ионов в пучке при прохождении его через слой газа.

В. Цукерман

66709. **Расчет коэффициента вязкости газовых смесей.** **Ч ж у Х а о - с у н ь**, Хуасюэ шицзе, 1956, 11, № 12, 613—615 (кит.)

66710. **Расчет коэффициента вязкости газов.** **Ч ж у Ц з ы - с и**, Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 2, 78—79, 80 (кит.)

66711. **Новое уравнение состояния и его применение к метану.** **П а о л у ц и** (La nuova equazione di stato e sua applicazione al metano. P a o l u z i G i n o), Idrocarburi, 1956, 5, № 8, 31—32 (итал.)

Новое ур-ние состояния (УС) применено к метану в предположении, что зависимость c от т-ры выражается ур-нием Нернста, $\lg c = A/T + B \lg T + CT + D$ где значения констант A, B, C и D соответственно равны 415, 1,945, C —0,00107 и —4,045. Для констант a и b из крит. данных для метана найдены величины $a = 6,8461 \cdot 10^{11}$ и $b = 48,54$. После подстановки численных коэф. УС для метана принимает вид $p + (RT/2c)[-1 + \sqrt{1 + 4c/(v - 48,54)}] - 6,8461 \cdot 10^{11}/v^2$, причем расхождение между опытными и вычисленными значениями p не превосходит 0,24%. При т-рах ниже критической новое УС частично теряет свое теоретич. обоснование, однако может применяться со средней точностью 1,7% для выражения кривой насыщения для CO_2, CCl_4, NH_3, диизобутила, изопентана, He, Ar, N_2, а также для метана, этана, пропана, бутана, этилена, ацетилена при допущении, что для всех т-р ниже критической c имеет то же значение, что и найденное из крит. данных. Новое УС дает хорошие результаты в верхней части кривой насыщения, где УС Битти — Бриджмена неприменимо.

В. Щекин

66712. **О применимости нового уравнения состояния к легким углеводородам.** **П а о л у ц и** (Sulla applicabilità della nuova equazione di stato nel campo degli idrocarburi leggeri. P a o l u z i G i n o), Idrocarburi, 1956, 5, № 4, 43—44 (итал.)

Отмечается ошибочность заявления о том, что новое ур-ние состояния (УС) менее точно, чем, напр., УС Битти — Бриджмена (Beattie J. A., Bridgeman D. C., Proc. Amer. Acad., 1928, 63, 229), так как при этом не учтена зависимость константы c в УС от т-ры, которая в первом приближении выражается ур-нием Гиббса $\lg c = A/T + B \lg T + C$, где A, B и C — константы. Приведены величины c для азота в интервале 50—400 *атм* при т-рах 0°—400°; зависимость c от T выражается ур-нием $c = 175/T - 0,1441 \lg T + 1,256$. В том же интервале т-р и давлений расхождение между опытными и вычисленными величинами p для азота с учетом зависимости c от т-ры не превосходит в среднем 0,25%.

В. Щекин

66713. **Усреднение по времени. Модель для процессов переноса импульса.** **Ф и к с м а н** (On time smoothing. A model for momentum transport. F i x m a n M a r s h a l l), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 397—400 (англ.)

Ур-ния для процессов выравнивания флуктуаций, выведенные в предыдущей работе автора (РЖХим, 1958, 16985), усредняются по времени на основе следующей модели: импульс передается от одного объема жидкой среды к другому акустич. волнами. Модель применена к расчету вязкого течения разреженного газа; показано, что возможно усреднение по бесконечно большому промежутку времени τ. Практически это эквивалентно требованию $\tau \gg \beta^{-1}$, где β — коэф. трения. Модель приводит к коэф. вязкости, согласующемуся с коэф. вязкости теории твердых сфер Чапмена — Энскога.

В. Цукерман

66714. **Идеальная жидкость.** **К о ц у к а** (K o t s u k a T a k i c h i), Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1957, 11, № 7, 486—491 (японск.)

66715. **Отрицательное давление в жидкостях и переохлаждение.** **З е р н и к е** (Negatieve drukken in vloeistoffen en kookvertraging. Z e r n i k e J.), Chem. weekbl., 1958, 54, № 6, 77—85 (гол., рез. англ.)

Критический обзор литературы по вопросам, связанным с отрицательными давлениями в жидкости. Автор считает необоснованным утверждение о том, что ниже 8° наступает резкое падение сопротивления струи воды разрыву. Выведено ур-ние, связывающее диаметр пузырьков, образующихся в жидкости под отрицательным давлением, со свойствами жидкости. Обсуждаются некоторые технические вопросы.

В. Цукерман

66716. **Анализ экспериментальных данных по теплопроводности при наличии внешних электрических полей.** **М а с к а р е н ь я с** (The experimental analysis of electrothermalconductivity. M a s c a r e n h a s S é r g i o), Anais Acad. brasil. cienc., 1957, 29, № 3, 329—344 (англ.)

В результате обсуждения эксперим. данных о теплопроводности различных жидкостей (нафталин, дурол, 2-метилнафталин, пентаметилнафталин, олеиновая к-та, толуол, бензол, воски, трансформаторные масла) при наличии внешнего электрич. поля автор приходит к выводу, что при слабых полях отношение теплопроводности при наличии поля к теплопроводности в отсутствие поля пропорционально квадрату напряженности поля. При более высоких напряженностях, когда становятся существенными конвективные потоки в жидкости, квадратичная зависимость исчезает. При еще более высоких напряженностях, когда заметны турбулентные движения, наступает насыщение.

В. Цукерман

66717. **Поглощение ультразвука в анилине и в его смесях.** **Ч е в о л а н и, П е т р а л и я** (Ultrasonic absorption in anilin and in mixtures. C e v o l a n i M., P e t r a l i a S.), Nuovo cimento, 1958, 7, № 6, 866—876 (англ.; рез. итал.)

Измерено поглощение ультразвука при частотах 3—27 *Мгц* в анилине и смесях анилин-CCl_4; измерения с целью исследования причин, определяющих аномальное поглощение, проведены в широком диапазоне т-р. Согласно новой теории (см. РЖХим, 1957, 76534), при высоких т-рах анилин ведет себя как неассоциированная жидкость с аномальным поглощением мол. происхождения. При низких т-рах найден другой источник поглощения, что, вероятно, указывает на образование агрегатов в анилине. Смеси дают явный максимум поглощения для данной мол. конц-ии анилина; этот максимум тем более выражен, чем ниже т-ра, а высота его изменяется с частотой ультразвука.

Резюме авторов

66718. **Влияние давления на релаксацию ультразвука в жидкостях. II.** **Л и т о в и ц, К а р н в е й л**

(Effect of pressure on ultrason relaxation in liquids. II. Litovitz T. A., Carnevale E. H.), J. Acoust. Soc. America, 1958, 30, № 2, 134—136 (англ.)

Измерены скорость и поглощения ультразвука в уксусной к-те (I) при давл. 1578 *кг/см²* и т-ре 50° на частотах 3—66 *Мгц* и в триэтиламине (II) при давл. до 3280 *кг/см²* и т-ре 0° на частотах 14,9—65,3 *Мгц*. Анализ эксперим. коэф. поглощения в предположении единственного релаксационного механизма показывает, что для обеих жидкостей частота релаксации не зависит от давления с точностью до ± 5%. Это означает, что в этих случаях не может иметь места релаксация колебательной теплоемкости или структурная релаксация. Этот результат для I не противоречит предположению (Lamb J., Pinkerton J., Proc. Roy. Soc. (London), 1949, A199) о нарушении равновесия между мономерами и димерами и для II подтверждает предположение (РЖХим, 1957, 26016) о том, что поглощение ультразвука в II обусловлено наличием вращательной изомерии молекул. Из сравнения с результатами измерений в CS_2 и глицерине показано, что при повышении давления частота релаксации в жидкостях может как возрастать, так и уменьшаться или оставаться постоянной. Указывается, что исследование зависимости частоты релаксации от давления позволяет определять тип релаксационного процесса в данной жидкости. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 62990. А. Сенкевич

66719. **Вязкость жидкого He^3 в интервале 0,35—3,2° K и He^4 выше λ-точки. Зиновьева К. Н.,** Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, 34, № 3, 609—615 (рез. англ.)

Методом капиллярного вискозиметра измерена вязкость жидкого He^3 при 0,35—3,2° K. Обнаружено слабое возрастание вязкости при понижении т-ры в интервале 1,0—3,2° K и сильное возрастание ниже 1°. Температурная зависимость вязкости в интервале 0,5—1,1° удовлетворительно описывается ф-лой $\eta \sim T^{-\frac{1}{2}}$, и лишь ниже 0,5° зависимость становится более сильной, не достигая, однако, теоретич. зависимости T^{-2} (РЖХим, 1957, 76544). Измерения вязкости He^4 выше λ-точки показали, что ее температурный ход не отличается от хода обычных жидкостей, за исключением области, прилежащей к λ-точке. В. Цукерман

66720. **Фотоупругие коэффициенты различных образцов стеклообразного кремнезема. Кришнан, Джог, Сринивасан** (Stress optical coefficients of different specimens of vitreous silica. Krishnan R. S., Jog E. S., Srinivasan R.), Nature, 1958, 181, № 4610, 692—693 (англ.)

Измерены фотоупругие коэф. *C* при 25 длинах волн в области 2300—5400 A для двух образцов — «OH» и «OG» — стеклообразного кремнезема фирмы Thermal Syndicate Ltd. England. Результаты измерений представлены графически. Во всей области длин волн значения *C* для «OH» меньше, чем для «OG» примерно на 2%, тогда как дисперсия для обоих образцов практически одинакова. Образец «OH» был подвергнут облучению нейтронами ($47 \cdot 10^{11}$ нейтронов на 1 *см²*), после которого значения *C* увеличились во всей области λ (на 1,7% при 5000 A и на 2,9% при 2500 A). Образцы «OH» и «OG» различаются только степенью неоднородности. Различия в значениях *C* для них связываются с различиями в степени неоднородности. Интенсивное облучение нейтронами вызывает уменьшение однородности образца «OH», что и объясняет возрастание величин *C*. В. Колесова

66721. **Об углах Si—O—Si в стеклообразном SiO_2 и Ge—O—Ge в стеклообразном или жидком GeO_2. Зажицкий** (Sur l'angle de la liaison Si—O—Si de la silice vitreuse et celui de la liaison Ge—O—Ge de l'oxyde de germanium vitreux ou liquide. Zarzycki Jerzy), Verres et réfract., 1957, 11, № 1, 3—8 (франц.)

Кривые радиального электронного распределения позволяют определить межатомные расстояния в стеклообразных SiO_2 и GeO_2 с большей степенью достоверности, чем классич. кривые радиального атомного распределения. Найденные значения < Si—O—Si и <Ge—O—Ge указывают на отсутствие линейности связей O—Si (соответственно O—Ge), соединяющих 2 элементарных тетраэдра в стеклообразной решетке. Этот результат объясняется, как с точки зрения неупорядоченной решетки, так и с точки зрения наличия в стеклообразной решетке псевдокристаллич. «остаточных участков». Изучение ИК-спектров подтверждает последнюю гипотезу. Из резюме автора

66722. **Разрыв стекла под действием напряжений. Эллиотт** (Stress rupture in glass. Elliott Harold A.), J. Appl. Phys., 1958, 29, № 2, 224—225 (англ.)

При росте трещин Гриффитса в случае, когда твердое тело подвергается коррозионному действию некоторых газов, диффузия корродирующего в-ва в глубь трещин может являться доминирующим фактором в увеличении трещин. Автор использует ф-лу роста окисной пленки для описания процесса диффузии корродирующего в-ва через аморфные продукты коррозии ничтожной прочности и получает ур-ние $1/F^2 = A_0 \lg t + B_0$, где F — приложенное напряжение, t — время до разрыва, A_0 и B_0 — постоянные. Ур-ние удовлетворяет эксперим. данным других исследователей. П. Бокин

66723. **Диффузия, вызванная напряжениями в стеклах. II. Стекла, подвергнутые сдвиговым напряжениям. Мак-Эйфи** (Stress-enhanced diffusion in glass. II. Glass under shear. McAfee Kenneth B., Jr.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 226—229 (англ.)

Стеклянный диск наглухо скреплялся со стенками диффузионной камеры. К спец. стержню, вделанному в центре диска, прилагался закручивающий момент, так что каждый элемент диска подвергался напряжению сдвига. Диффузия происходила перпендикулярно плоскости диска, т. е. вектор сдвига был перпендикулярен вектору потока. Стержень мог также перемещаться перпендикулярно плоскости диска, при этом происходила деформация растяжения и изгиба диска. Напряжения в диске рассчитывались на основе обычной теории упругости в предположении, что для исследуемого стекла справедлив закон Гука. Установлено, что при напряжениях сдвига вплоть до относительных деформаций $4 \cdot 10^{-3}$ сдвиг не отражается на величине коэф. диффузии. В дополнение к результатам, опубликованным в сообщении I (РЖХим, 1958, 52851), установлено, что растяжение увеличивает коэф. диффузии. Высказываются дополнительные соображения об определяющем влиянии трещин и пор в растянутом стекле на величину коэф. диффузии. В. Цукерман

См. также: Термодинамика и статистическая физика 66746. Межмол. взаимодействие 66489, 66491, 66503, 66504. Строение и физ. характеристики 66532, 66593—66598, 66603—66608, 66610. Др. вопр.: Реология 66474

РАДИОХИМИЯ. ИЗОТОПЫ

Редакторы *Д. Л. Агеева, В. И. Левин, Г. А. Соколик*

66724. **Международная конференция по применению радиоизотопов в научных исследованиях. Топ-**

чев А. В., Хим. наука и пром-сть, 1958, **3**, № 1, 116—117

Обзор работы конференции (Париж, 1957 г.).

В. Левин

66725. Изотопы. Тибо (Isotopen. **Thibaut E.**), Techn.-wet. tijdschr., 1958, **27**, № 3, 49—58 (флам.)

Описание методов измерения радиоактивности и применения радиоизотопов в науке и технике.

В. Левин

66726. Номограмма для расчета количества радиоактивных изотопов. Гаврик В. Я., Тр. Ин-та физ. АН ЛатвССР, 1957, **10**, 141—146

Номограмма позволяет непосредственно находить время, необходимое для снижения активности радиоэлемента до заданной величины. График состоит из системы прямых, выражающих зависимость времени распада в днях, десятках дней, годах и десятках лет от числа прошедших периодов полураспада. В. Левин

66727. Реакция Сциларда — Чалмерса в ферроцене. Сэтин, Додсон (The Szilard — Chalmers reaction in ferrocene. **Sutin N., Dodson R. W.**), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, **6**, № 2, 91—98 (англ.)

Изучено влияние условий облучения нейтронами и последующей термич. обработки ферроцена [дициклопентадиенил железа (+2)] **(I) на характер получающихся продуктов**. При облучении 10^{-2} *М* р-ра I в *н*-гексане выход радиоактивного I (степень «удерживания» (СУ)) практически равен нулю. 68% Fe^{59} присутствует в виде неорганич. Fe (НЖ). Однако ~ 32% Fe^{59} связано в органич. молекулы. При облучении твердого I СУ имеет заметные величины; выход НЖ при этом возрастает с уменьшением интенсивности γ-излучения и потока быстрых нейтронов. Выдержка при комнатной т-ре I, облученного во внутренней части реактора, вызывает увеличение СУ с 12% до ~ 19% за 6 недель при неизменном выходе НЖ. В случае I, облученного тепловыми нейтронами, СУ увеличивается за то же время только до 14,4%. Возрастание СУ больше для I, облученного при т-ре жидкого азота. Выдержка при повышенной т-ре по-разному влияет на I, облученный при наличии интенсивного γ-излучения и быстрых нейтронов и при отсутствии этих видов излучения. В первом случае нагревание до 110° вызывает резкое падение выхода НЖ, что не имеет места для I, облученного только тепловыми нейтронами. При 60° выдержка мало влияет на выход НЖ. Авторы пришли к следующим выводам. В результате отдачи при захвате нейтрона всегда происходит разрыв связи Fe в I и образование свободных ионов Fe и радикалов FeC_5H_5. В процессе замедления ядра отдачи образуются радикалы C_5H_5, которые получаются также под действием излучения. Образование радиоактивного I обусловлено р-цией между радикалами C_5H_5 и FeC_5H_5. С увеличением конц-ии C_5H_5 (под действием излучения) увеличивается СУ. Быстрые нейтроны в отличие от γ-излучения вызывают разрушение C_5H_5 и образование других радикалов, в результате р-ций которых получаются отличные от I органич. в-ва, содержащие Fe^{59}.

В. Левин

66728. Влияние загрязнений на электролитическое концентрирование тяжелой воды. Предварительное сообщение. Брун, Гундерсен, Варберг (Influence of impurities on the electrolytic concentration of heavy water. Preliminary communication. **Brun J., Gundersen W., Varberg Th.** Kgl. norske vid. selskabs forhandl., 1957, **30**, № 5, pp. 29—34) (англ.)

Изучено влияние примесей тяжелых металлов к р-ру на коэф. разделения *S* изотопов H и D при электролизе воды, который проводили в бездиафрагменной ячейке, заполненной 5%-ным р-ром KOH, содержавшим ~ 10% D_2O, при 15° и плотности катодного тока ~ **0,08** *а см*$^{-2}$. **Катод** представлял собой цилиндр из мягкой стали, концентрически окруженный Ni-анодом. За ~ 30 час. объем р-ра уменьшался до $^2/_3$ исходного. Смесь H_2+O_2 пропусканием над CuO переводили в H_2O и вычисляли среднее значение *S* по ф-ле [H](газ)/[D](газ) = *S*[H](жидк.)/[D](жидк.). Выход по току для H во всех опытах равен 100%. Максим. значение *S* = 11,6 получено в чистом электролите. Добавка соединений тяжелых металлов как повышающих, так и понижающих катодное перенапряжение водорода, уменьшает величину *S*: $1\cdot10^{-6}$ и $1\cdot10^{-2}$ *моль/л* ZnO соответственно до 10,8 и 6,7; $1\cdot10^{-5}$ и $1\cdot10^{-2}$ *моль/л* SnO_2 — до 11,5 и 4,0; $1\cdot10^{-6}$ и $1\cdot10^{-2}$ *моль/л* PbO_2 — до 11,1 и 10,0; $2\cdot10^{-5}$ и $4\cdot10^{-2}$ *моль/л* CrO_3 (в виде K_2CrO_4 — до 5,4 и 6,1; $2,5\cdot10^{-5}$ и $5\cdot10^{-4}$ *моль/л* Pt (в виде $(NH_4)_2PtCl_6$) — до 6,9 и 3,2; $1\cdot10^{-5}$ и $1\cdot10^{-2}$ *моль/л* V_2O_5 — до 4,0.

В. Любимов

66729. Разделение изотопов бора. I. Комплексные тригалоидные соединения бора. Хили, Палко. II. Система BF_3-анизол. Палко, Хили, Ландау (Separation of boron isotopes. I. Boron trihalide addition compounds. **Healy R. M., Palko A. A.** II. The BF_3-anisole system. **Palko A. A., Healy R. M., Landau L.**), J. Chem. Phys., 1958, **28**, № 2, 211—213, 214—217 (англ.)

I. Предложена методика измерения коэф. однократного разделения α-изотопов B^{10} и B^{11} при р-ции обмена между газообразным BX_3 (I) и его жидким комплексом с органич. в-вом RR′Y (II), где X — F или Cl; R и R′ — органич. радикалы или H; Y — нуклеофильный элемент: O, S или N. В 5-*л* эвакуированную колбу вводили I и II с избытком I до давл. ~ 1 *атм*, выдерживали несколько часов до достижения равновесия и вымораживали комплекс смесью сухого льда с ацетоном, затем I перекачивали в 3-*л* колбу, отбирали пробу газа для изотопного анализа, оставшийся газ реагировал с новой порцией II и т. д. В случае I = BF_3 при 25° α = 1,032±0,011; 1,033±0,005 и 1,027±±0,014 для II = $C_6H_5OCH_3$, $(H—C_4H_9)_2S$ и C_6H_5OH соответственно. В случае I = RCl_3 при т-рах от —55 до + 28° α ≈ 1,00 в пределах ошибок измерения для II = CH_3COCl и $(C_6H_5)_2O$. Для р-ции: $(C_6H_5)_2O$ (жидк.) + + BCl_3(газ) → $(C_6H_5)_2O\cdot BCl_3$(жидк.) ΔH = —5,3 ± ±0,3 *ккал/моль*.

II. По той же методике определяли α реакции (1): $B^{10}F_3$(газ) + $C_6H_5OCH_3\cdot B^{11}F_3$(жидк.) ⇄ $B^{11}F_3$(газ) + +$C_6H_5OCH_3\cdot B^{10}F_3$ (жидк.). α уменьшается от 1,041± ±0,002 до 1,028±0,002 с повышением т-ры от 0° до 30°. Теплота образования комплекса из BF_3 (III) и $C_6H_5OCH_3$ (IV) ΔH = — 12,2±0,2; —12,5±0,1 и —12,1± ± 0,1 *ккал/моль* при отношении III : IV 0,21 : 1; 0,70 : 1 и 0,92 : 1 соответственно. Скорость р-ции (1) определяли, измеряя на масс-спектрометре отношение B^{10}/B^{11} до и после контакта III с комплексом в течение определенного времени; р-ция (1) протекает наполовину за время < 3 сек. Установлено, что при 155—160° в 10^6 молей жидкого IV растворяется ~ 50—60 молей III.

В. Любимов

66730. Обогащение Mg^{26} противоточным электролизом. Мартин, Хармсен (Anreicherung von ^{26}Mg durch Gegenstromelektrolyse. **Martin H., Harmsen E.**), Z. Elektrochem., 1958, **62**, № 2, 152—160 (нем.)

Разделение изотопов Mg методом противоточной электромиграции ионов в 32%-ном водн. р-ре $MgBr_2$ проводили в стеклянном электролизере; делительную трубку (ДТ) с кольцевым сечением длиной 12 *см* и шириной 3 *мм*, охлаждаемую внутри и снаружи водой, заполняли песком с диам. зерен 0,1 *мм*; выделявшийся на Pt-аноде Br_2 увлекался током H_2 в кон-

тактную печь (Pt-проволока длиной 3 *м*, диам. 0,4 *мм*, намотанная на стеклянную трубку), где при $\sim 400°$ образовывался HBr, который подавали в катодное отделение; контроль за процессом осуществляли путем измерения плотности р-ра в анодном отделении, откуда через ~ 400 час. отбирали пробы р-ра и анализировали на масс-спектрометре. В результате электролиза при силе тока 0,67 *а*, напряжении 150,5 *в* и средней т-ре ДТ 21° через 1326 час. изотопное содержание Mg в анодном отделении изменилось: Mg^{24} от 78,60 до 78,03%, Mg^{25} от 10,14 до 10,29%, Mg^{26} от 11,26 до 11,68%; что соответствует среднему коэф. разделения Mg^{24} и Mg^{26} 1,041. Коэф. однократного разделения равен 1,0009, что меньше теоретич. величины 1,0042, равной отношению подвижностей ионов Mg^{24} и Mg^{26}. Это объясняется, по мнению авторов, взаимной компенсацией двух эффектов: различных скоростей миграции изотопич. ионов и изотопного обмена между Mg^{2+} и $MgBr_2$. В. Любимов

66731. **Норвежский метод получения фосфора-32 без носителя из облученной нейтронами серы. Самсаль** (Das JENER — Verfahren zur Herstellung von trägerfreiem Phosphor-32 aus neutronenbestrahltem Schwefel. Samsahl K.), Atompraxis, 1958, 4, № 1, 14—17 (нем.; рез. англ., исп.)

Описан метод извлечения P^{32} без носителя из облученной нейтронами серы. Перед облучением сера подвергается очистке возгонкой и 4-часовым кипячением в HCl (1 : 4) при 70°. Облученную серу промывают водой при 80—90° с добавкой 2-октанола (смачивающее средство) для очистки от H_2SO_4 и Na^{24}, образующихся при облучении. Затем серу кипятят в течение 1 часа с водой в присутствии 2-октанола. Происходящее при 95,5° превращение ромбич. серы в моноклинную способствует диффузии P^{32} из частиц серы в воду. После отгонки 2-октанола р-р, содержащий P^{32} в виде ортофосфата, отфильтровывают от серы. Вся операция занимает ~ 3 час. Выход P^{32} при применении обычного сублимата S составляет ~ 72—76%. При применении S с частицами размером $\sim 5\ \mu$ выход равен ~ 93%. Приведены данные по чистоте продукта, подробно описана установка для выделения P^{32}. В. Левин

66732. **Температурная зависимость изотопного эффекта при электролитической миграции ионов хлора в расплавленном хлориде таллия (1+). Херцог, Клемм** (Die Temperaturabhängigkeit des Isotopie-Effektes bei der elektrolytischen Wanderung der Chlorionen in geschmolzenem Thallium (I)-chlorid. Herzog W., Klemm A.), Z. Naturforsch., 1958, 13a, № 1, 7—16 (нем.)

Разделение изотопов Cl^{35} и Cl^{37} методом электромиграции ионов в расплаве TlCl проводили в делительной трубке (ДТ) из стекла супремакс длиной 20 *см*, диам. 5 *мм*, заполненной порошком Al_2O_3 (диаметр зерен 0,1 *мм*), при плотности тока 4,5—5 $a\ cm^{-2}$ в течение 50—141,5 часа. По окончании электролиза ДТ разрезали на пробы, в каждой из которых определяли весовое содержание Cl и его изотопный состав. Массовый эффект для изотопов Cl $\mu^- = (\Delta w/w)/(\Delta m/m)$ (w — подвижность, m — масса изотопа) зависит от т-ры: при 565 и 730° соответственно $\mu^- = -0{,}078\pm0{,}008$ и $-0{,}056\pm0{,}006$; эта зависимость выражается ф-лами: $\mu^- = -0{,}077[1-0{,}00192(t-565)]$, где t т-ра в °C, или $\mu^- = -106\,000\ T^{-2,1}$, где T в °K. Зависимость от т-ры объясняется, по мнению авторов, тем, что с ростом т-ры увеличивается число индуцированных скачков изотопов Cl, а число спонтанных скачков снижается, тогда как равновесный изотопный обмен в расплавленных солях не играет роли. С помощью спец. приспособлений точно измерены т-ра ДТ и ее колебания вдоль ДТ и в течение опыта; предложена теория для оценки т-ры с точностью $\pm 40°$ в ранее проведенных опытах по разделению изотопов в расплавленных солях. В ДТ длиной 30 *см*, внутренним диам. 5 *мм* при плотности тока 5—6 $a\ cm^{-2}$ за 26 дней содержание Cl^{35} у анодного конца ДТ увеличилось от $75{,}5\pm0{,}5$% до $98{,}4\pm0{,}1$%, что соответствует коэф. разделения $20{,}0\pm1{,}4$. В. Любимов

66733. **Распределение очень малых количеств посторонних веществ между растущим кристаллом и раствором. Риль** (Verteilung kleinster Fremdsubstantmengen zwischen einem wachsenden Kristall und der Lösung. Riehl N.), Z. phys. Chem. (BRD), **1958, 14, № 5—6, 361—369 (нем.)**

Сопоставлены известные ранее (Riehl N., Z. phys. Chem., 1936, 3, 224) для смешанных кристаллов (К) законы распределения микро- (соль Ra) и макрокомпонент (соль Ba) между р-ром и растущим К в трех случаях: 1) многократной перекристаллизации, 2) кристаллизации из насыщ. и 3) пересыщ. р-ра. В случаях 1 и 3 отношение Ra : Ba в К пропорционально его значению в конечном р-ре $(a : b)$ в случае 2 отношение Ra : Ba в элементарном слое поверхности К пропорционально значению в р-ре $(x : y)$. Дан вывод ур-ний: для случая $3(x-a)/(y-b) = \lambda a/b$; для общего случая (для систем с разными коэф. диффузии) $x/a = [1 + \lambda(y-b)/kb]^k$. Коэф. пропорциональности λ и k зависят от природы компонент и начального пересыщения р-ра. Л. Милькова

66734. **Изучение экстракции комплексов металлов. XXVIII. Распределение некоторых актинидов и продуктов деления между трибутилфосфатом и водными растворами HNO_3 и $Ca(NO_3)_2$. Бернстрем, Рюдберг** (Studies on the extraction of metal complexes. XXVIII. The distribution of some actinides and fission products between tributyl phosphate (TBP) and aqueous solutions of HNO_3 and $Ca(NO_3)_2$. Bernström Brita, Rydberg Jan), Acta chem. scand., 1957, 11, № 7, 1173—1182 (англ.)

Измерены коэф. распределения U(6+), Pu(6+), Pu(4+), Th, Ru, Zr, Nb(5+), La, Sr и Ca между трибутилфосфатом (ТБФ) и водн. р-рами, содержащими HNO_3 и $Ca(NO_3)_2$ в различных конц-иях. Выведено выражение для равновесия экстракции, исходя из предположения, что в водн. фазе присутствуют только свободные ионы металла, а в органической — только насыщ. нитратные комплексы металлов. Это выражение сопоставлено с опытными данными, причем для экстракции $UO_2(NO_3)_2$ найдено значение константы равновесия $K = 1{,}5$ для р-ции UO_2^{2+}(водн.) + + $2NO_3^-$(водн.) + 2ТБФ(орг.) = $UO_2(NO_3)_2$-(ТБФ)$_2$(орг). На основании графич. анализа опытных данных авторы заключают, что для интерпретации результатов необходимо допустить, помимо изменения коэф. активности, также образование нескольких различных комплексов в органич. и водн. фазах. Для отделения U, Th, Pu от продуктов деления, по мнению авторов, наилучшими условиями являются 1—3 *M* HNO_3 без $Ca(NO_3)_2$. Сообщение XXVII см. РЖХим, 1958, 812. В. Левин

66735. **Исследование обмена радиохлора в гексахлорренате (4+). Ежовская-Тшебятовская, Навойская, Вайда** (A study of radiochlorine exchange by hexachlororhenate (IV). Jeżowska-Trzebiatowska B., Nawojska J., Wajda S.), Bull. Acad. polon, sci., 1957, Cl. 3, 5, № 11, 1081—1084, LXXXIX (англ.; рез. русск.)

Изучен изотопный обмен между $HCl^{36} + NaCl^{36}$ и K_2ReCl_6 (I). I получали восстановлением $KReO_4$ действием HJ + KJ в конц. HCl. I кристаллизовали из конц. HCl, фильтровали и промывали CCl_4 и C_2H_5OH. Опыты по обмену Cl^{36} при конц-иях $NaCl^{36}$ и HCl^{36} 0,2—2 *M* при 26° показали практич. отсутствие обмена.

Исследование спектра поглощения I показало отсутствие окисления или гидролиза. По мнению авторов, эти результаты указывают на ковалентный характер хим. связи хлора в I. В. Левин

66736. Получение меченого толуола путем использования энергии отдачи атомов трития. Цифферер о (Toluene labeling by tritium recoil. Zifferer o M.), Energia nucl., 1957, 4, № 6, 479—482 (англ.; рез. итал.)

Р-ры Li-соли изоамилсалицилата в толуоле облучали нейтронами и определяли распределение меток толуола тритием по различным положениям в молекуле. Результаты сопоставлены с данными по получению меченого толуола взаимодействием с газообразным тритием. В. Левин

66737. Простой метод получения сероводорода, меченного S^{35}. Виланд, Кранц (Notiz zur einfachen Darstellung von ^{35}S-Schwefelwasserstoff. Wieland Theodor, Krantz Hermann), Chem. Ber., 1958, 91, № 3, 681—682 (нем.)

Описан метод получения H_2S^{35}, служащего в качестве промежуточного продукта при синтезе меченных S^{35} соединений. Р-р $Na_2S^{35}O_4$ упаривают досуха в токе азота и обрабатывают восстанавливающей смесью (100 *мл* HJ (плотность 1,7), 75 *мл* 85%-ной HCOOH и 1 *г* гипофосфита Na) в кол-ве 5 *мл* на 3 *мл* р-ра Na_2SO_4. При этом продувают очищенный от O_2 азот. Образующийся H_2S^{35} поглощают 0,5%-ным р-ром KOH. Выход ~ 80%. В. Левин

66738. Усовершенствованный метод равномерного нанесения на подложку осадков $BaCO_3$. Кан, Линд (An improved procedure for plating uniform $BaCO_3$ precipitates. Cahn Arno, Lind R. M.), Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes, 1958, 3, № 1, 44—45 (англ.)

Для повышения равномерности распределения по счетной тарелочке осадков $BaC^{14}O_3$ испытаны 4 различные добавки поверхностноактивных в-в, вводимых перед осаждением карбоната. Наилучшие результаты показала добавка сополимера метилвинилового эфира и малеинового ангидрида в кол-ве 0,1 *мл* 0,1%-ного р-ра в воде. В. Левин

66739. Качественный анализ смеси радиоактивных изотопов по периодам полураспада. Бреслав В. И., Тр. ин-та физ. АН ЛатвССР, 1957, 10, 135—140

Описан метод определения констант распада (с целью идентификации) для смеси двух изотопов путем измерения активности смеси через равные промежутки времени. При этом: $I_3/I_1 = (I_2/I_1)[\exp(-\lambda_1 t) + \exp(-\lambda_2 t)] - \exp(-\lambda_1 t)\exp(-\lambda_2 t)$, где I_1, I_2 и I_3 — данные последовательных измерений активности, t — время, а λ — константа распада. При помощи этого ур-ния по результатам измерений вычисляют константы распада. Метод применим при различиях в величине периодов полураспада не менее чем на 6—7%. В. Левин

66740. Соотношение β- и γ-излучения естественных радиоактивных элементов. Шашкин В. Л., Шумилин И. П., Пруткина М. И., В сб.: Вопр. геол. урана. М., Атомиздат, 1957, 136—145

Измерены соотношения β- и γ-излучения находящихся в равновесии естественных радиоактивных элементов ряда U, а также соотношения излучений, находящихся в равновесии с продуктами U, Th и K для различных типов счетчиков (МСТ-17, АС-2, СТС-6, МС-6, ВС-6 и сцинтилляционный) и различных толщин Al- и Pb-фильтров. Соотношения между β-излучениями элементов U-ряда определялись путем сравнительных измерений активности смесей излучателя с нерадиоактивным в-вом; смеси составлялись с одним из трех основных β-излучателей этого ряда: UX_2, Ra(B + C) и RaE. Соотношения γ-излучения определялись для двух смесей, соответствующих γ-излучателям UX_2 и Ra(B + C). Полученные соотношения не зависят от геометрич. условий измерения атомного номера и плотности материала смесей и определяются только толщиной стенок счетчика и фильтра. Даны таблицы и кривые зависимости соотношения излучений радиоактивных элементов от толщины стенок счетчиков и толщины и материала фильтров. Определены с точностью в 10% урановые β- и γ-эквиваленты равновесных Th и K^{40}. Е. Валов

66741. Определение Na^{24} и K^{42} в жидких пробах при их совместном присутствии. Эснуф (A method for determining ^{24}Na and ^{42}K when present together in liquid samples. Esnouf M. P.), Brit. J. Appl. Phys., 1958, 9, № 4, 161—162 (англ.)

Для определения активностей Na^{24} и K^{42} при их совместном присутствии использовано различие в энергиях β-излучения. Измерения производились при помощи счетчиков для жидкостей типа Вилла (Veall N., Brit. J. Radiol. 1948, 21, 347). Применялись два счетчика с различными толщинами слоя жидкости. Для вычисления содержания Na^{24} и K^{42} использовано различие в изменении измеряемых активностей обоих изотопов при изменении толщины слоя р-ра. Для уменьшения влияния различия в плотностях измеряемого и стандартного р-ров в счетчике с большей толщиной слоя жидкости применен дополнительный фильтр толщиной 80 *мг/см²*. Объем измеряемой жидкости 17 *мл*. Прибор калибровался по стандартным р-рам $Na_2^{24}CO_3$ и $K_2^{42}CO_3$. В. Левин

66742. Применение ядерных фотоэмульсий для определения и оценки радиохимической чистоты α-излучающих изотопов. Баранов В. И., Заборенко К. Б., Коробков В. И., Атомная энергия, 1958, 4, № 2, 199—202

Излагается методика применения ядерной фотоэмульсии с целью обнаружения Io и оценки его радиохим. чистоты. Градуировочная кривая зависимости величины пробега α-частиц в эмульсии от энергии излучения была снята с помощью фотопластинок НИКФИ типа А-2 с толщиной эмульсионного слоя 50 μ и р-ров изотопов U^{238} — U^{234}, Th^{232}, Po^{210} и Bi^{212}(ThC) — Po^{212}(ThC′) в радиохимически чистом состоянии без носителя. Пробеги α-частиц U^{238}, U^{234}, Th^{232}, Po^{210}, Bi^{212} и Po^{212} в эмульсии измерялись под микроскопом МБИ-2 при увеличении 90 × 15 × 1,5 с помощью окулярной шкалы. Средний пробег α-частиц в эмульсии вычисляли по ф-ле $\overline{R} = \Sigma\mu_i n_i/\Sigma n_i$, где μ_i — длина треков в μ, n_i — число треков длиной μ_i. Для радиохим. очистки Io после освобождения от SiO_2 осаждали сульфаты Ra — Ba; из осадка изотопы Th вымывали 5%-ной HCl и осаждали $Fe(OH)_3$ из карбонатной среды. Затем производили двойное переосаждение Io совместно с $Ce_2(C_2O_4)_3$ из 0,3 н. р-ра HCl. Предложенным методом фотоэмульсий определено кол-во примесей к Io. И. Реформатский

См. также: Получение 66983, 67041, 67067. Ядерные св-ва 66481—66487, 66503, 65504, 66583. Введение в молекулу 69581. Изотопные эффекты 66566, 66761, 67421. Изотопный обмен 67103, 69605. Приборы с радиоактивными датчиками 67387, 67769. Применения в исслед.: кинетики и механизма р-ций 66859, 68232, 69601, 69604; в физ.-хим. исследованиях 66948, 68277; в биохимии Д 26482Бх; C^{14} 25640Бх, 25804Бх, 25915Бх, 25976Бх, 26017Бх, 26174Бх, 26209Бх, 26210Бх, 26221Бх, 26222Бх, 26224Бх, 26229Бх, 26237Бх, 26248Бх, 26251—26253Бх, 26255Бх, 26304Бх, 26316Бх, 26349Бх, 26370Бх, 26375Бх, 26394Бх, 26410Бх, 26483Бх; P^{32} 26171Бх, 26289Бх, 26296Бх, 26328Бх, 26367Бх, 26374Бх, 26393Бх, 26489Бх; S^{35} 25900Бх, 25901Бх, 25980Бх, 26226Бх, 26227Бх, 26340Бх, 26392Бх; Ca^{45} 25849Бх; Br^{82} 25642Бх;

Cr^{51} 25641Бх; Sr^{89} 26360Бх; Sr^{90} 25636Бх, 25637Бх; J^{131} 25934—25936Бх, 26093Бх, 26170Бх, 26561Бх, 26562Бх, 26583Бх, 26618Бх, 26852Бх. Общие вопросы 25638Бх, 25639Бх, 25971Бх, 26169Бх, 26290Бх, 26297Бх, 26361Бх, 26373Бх, 26473Бх, 26474Бх, 26672Бх, 26735Бх; в пром-сти 67744, 68759; в аналитич. химии 67315. Хим.-технол. вопросы ядерной техники 67971—67973, 67978—67983, 67987. Изотопы в геохимии и космохимии 67151, 67152, 67239, 67289. Защита от излучений 67933, 67934, 69150. Аппаратура для работы с изотопами 67357, 67361, 67379, 67383, 67386, 67388, 67410, 67790. Промышленное развитие радиохимии 67974, 67975

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редакторы *Д. Л. Агеева, В. А. Соколов*

66743. **О несимметричных монетах и аналогичных проблемах. Поланьи** (On biassed coins and related problems. Polanyi Michael), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, 15, № 1—6, 290—296 (англ.)

В теории вероятностей принимается, что симметричная монета при бросании должна падать на каждую свою сторону с вероятностью, равной $1/2$; если монета несимметрична, вероятность соответственно отклоняется от $1/2$. В обоих случаях вероятностный процесс описывается определенными функциями распределения. Рассматривается такой способ бросания несимметричной монеты, при котором само бросание представляет собой вероятностный, напр., броуновский, процесс (в частности, к этому случаю относится встряхивание несимметричной игральной кости в чашке с последующим выбрасыванием ее на стол). В этом случае функция распределения для процесса бросания монеты зависит от параметров вероятностного процесса — бросания, в частности, для броуновского движения — от т-ры. При т-ре, равной нулю, падение на одну из сторон несимметричной монеты достоверно, тогда как при высоких т-рах вероятность падения на каждую сторону стремится к $1/2$. Автор приходит к выводу, что распределение вероятностей, несимметричных в указанном смысле систем, не является детерминированной функцией состояния системы: оно зависит от интенсивности случайных толчков, действующих на систему. В. Цукерман

66744. **«Механические» и «тепловые» необратимые процессы и роль макроскопических наблюдений. Такэяма Наоката**, Буссэйрон кэнкю, 1957, 2, № 5, 718—725 (японск.)

66745. **Заметки о квантовой теории необратимых процессов. Такэяма Наоката**, Бруссэйрон кэнкю, 1957, 2, № 6, 831—840 (японск.)

66746. **Статистические свойства реагирующей смеси при наличии изотропной турбулентности. Корсин** (Statistical behavior of a reacting mixture in isotropic turbulence. Corrsin Stanley), Phys. Fluids, 1958, 1, № 1, 42—47 (англ.)

Рассматривается система, в которой протекает хим. р-ция, при следующих предположениях: 1) скалярные поля, описывающие отклонения величин (в частности, конц-ии) от равновесных, изотропны, 2) хим. р-ции и локальный перенос масс не оказывают влияния на поле скоростей, в частности пренебрегается флуктуациями плотности и вязкости, 3) пренебрегается влиянием тепла, поглощаемого или выделяемого при р-ции, на локальную скорость р-ции. Статистич. функции, описывающие течение р-ции, разлагаются по степеням конц-ии реагирующих в-в; р-ция является р-цией *n*-го порядка, если учитывается *n*-я степень конц-ии в разложении. Для р-ций 1-го порядка общие по форме ур-ния не отличаются от ур-ний, описывающих смесь без р-ции. Для р-ций 2-го порядка существенны нелинейные члены. Решения найдены в некоторых предельных случаях и при некоторых упрощающих предположениях. В. Цукерман

66747. **Закон Грюнайзена и третье начало термодинамики. Клейн, Гласс** (Grüneisen's law and the third law of thermodynamics. Klein Martin J., Glass Solomon J.), Philos. Mag., 1958, 3, № 29, 538—539 (англ.)

Ур-ние состояния Грюнайзена записывается в форме $p = -dU_0/dV + (U - U_0)\gamma/V$, где p — давление, V — объем, U — внутренняя энергия системы, $U_0(V)$ — внутренняя энергия при абс. нуле и γ — константа Грюнайзена. Показано, что для систем, описываемых этим ур-нием, теплоемкость при постоянном давлении при стремлении т-ры к нулю исчезает в соответствии с известным следствием из теоремы Нернста. Приводятся примеры систем, описываемых ур-нием Грюнайзена. В. Цукерман

66748. **Термодинамика кристаллов. I. Обобщение принципа Гиббса — Кюри. II. Полторак О. М.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 11, 2477—2484 (рез. англ.); 1958, 32, № 3, 722—724

I. Предлагается вместо принципа Гиббса — Кюри использовать общее условие экстремальности (минимальности) термодинамич. потенциала равновесной системы. Такое обобщение дает возможность включить в рассмотрение метастабильные формы огранения, а также кристаллы, форма которых отличается от геометрически правильных многоугольников с плоскими гранями. Установлено, что повышение хим. потенциала мелких кристаллов по сравнению с бесконечно большими $\Delta\mu$ связано со свободными энергиями граней $Z_\Omega^{(m)}$ и ребер $Z_l^{(m)}$ соотношением $3\Delta\mu = 2Z_\Omega^{(m)} + Z_l^{(m)}$. Работа образования кристалла из расплава или пара определяется ур-нием $\Delta Z = Z_\Omega/3 + 2Z_l/3$. Конфигурация кристалла в общем случае должна удовлетворять условиям: $2B_i\sigma_i/A_ir_i + \varepsilon_i/A_ir_i^2 = \text{const}'$, $i = 1, ..., N$. Значение const одинаково для всех N граней; A_i и B_i — постоянные, определяющиеся геометрией кристалла, ε_i — энергия ребер i-й грани, σ_i — уд. поверхностная свободная энергия i-й грани, r_i — расстояние по нормали от центра тяжести кристалла до i-й грани. Для кристаллов, ограниченных плоскими гранями, $B_i/3A_i = 1$. Получено также обобщенное ур-ние Гиббса — Томсона.

II. Графически анализируются некоторые результаты, полученные выше. Приводятся некоторые дополнительные замечания. В. Цукерман

66749. **I. Аппаратура для исследования конденсированных фаз при 10 000°. II. Некоторые соображения о термодинамике и скорости процессов при очень высоких температурах. Холл, Браун, Нелсон, Комптон** (I. An apparatus for use with condensed phases at 10,000°. II. Some thermodynamic and rate considerations at very high temperatures. Hall H. Tracy, Brown Billings, Nelson Bruce, Compton Lane A.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 346—351 (англ.)

I. Описана аппаратура для нагрева конденсированных фаз до 10 000° и выше в течение ~15 сек. В стальной бомбе помещался нагревательный элемент в виде угольного стержня диам. ~3 *мм* с теплоизоляцией из пирофиллита. Через угольный стержень пропускался электрич. ток мощностью до 20 *квт*. Максимально достижимая т-ра ограничивалась проникновением расплавленного пирофиллита в угольный стержень, что вызывало прекращение электрич. тока. Описаны также устройства с вольфрамовым и молибденовым стержнями с различными теплоизолирующими

материалами. Т-ра определялась по графику прямолинейной зависимости ее от мощности пропускаемого тока.

II. Рассмотрены термодинамич. условия, определяющие равновесие между реагирующими в-вами и продуктами р-ции при постоянном объеме, а также при постоянном давлении, вопросы кинетики при высоких давлениях и т-рах. Высказаны соображения о возможности перехода внешних электронов атомов в-ва на внутренние незаполненные орбиты в условиях очень высоких т-р и давлений с изменением природы атомов. А. Золотаревский

66750. Теплоемкость при низких температурах, энтропия при 298,15° К и энтальпия при высоких температурах Mo_3Si. Кинг, Кристенсен (Low temperature heat capacity, entropy at 298.15° K., and high temperature heat content of Mo_3Si. King E. G., Christensen A. U., Jr), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 4, 499—500 (англ.)

Теплоемкость Mo_3Si (I) определена при 51—298° К. Экстраполяция на низкие т-ры производилась по сумме функций Дебая и Эйнштейна $D(222/T) + 3E(364/T)$. Энтропия I $S^0_{298,15} = 25,4 \pm 0,2$ энтр. ед. Энтальпия I при высоких т-рах измерена в аппаратуре, описанной ранее (Kelly K. K. и др., U. S. Bur. Mines Tech. Paper, 1946, 686); опытные величины представлены ур-нием $H_T - H_{298,15} = 21,98T + 2,29 \cdot 10^{-3}T^2 + 1 \cdot 10^5 T^{-1} - 7092$ ($\pm 0,2\%$, 400—1500° К). C_p, $H_T - H_{298,15}$ и $S_T - S_{298,15}$ табулированы. Л. Резницкий

66751. Энтальпии окислов кобальта и никеля выше 298,15° К. Кинг, Кристенсен (Heat contents above 298,15° K of oxides of cobalt and nickel. King E. G., Christensen A. U., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1800—1801 (англ.)

Измерены энтальпии ΔH CoO (I) (402 — 1803° К), Co_3O_4 (II) (387—999° К) и NiO (III) (365 — 1810° К). Образец I содержал примеси SiO_2 (0,02%) и серы (0,01%). Состав образцов II и III см. РЖХим, 1958, 343. Данные для I и II изменяются закономерно, за исключением области т-р $< 450°$ К для I, в которой C_p понижается с возрастанием т-ры ввиду максимума C_p при 287,3° К (см. ссылку выше). Данные для III указывают на существование двух фазовых переходов 2-го рода при 525 и 565° К. Результаты измерений ΔH III, проведенные ранее (РЖХим, 1956, 3382), на 1,2% выше полученных в настоящей работе, однако имеют аналогичную зависимость от т-ры. Данные Капустинского и Новосельцова (Ж. физ. химии, 1938, 11, 61) для III сильно завышены. Значения $H_T - H_{298,15}$ и $S_T - S_{298,15}$ табулированы от 400 до 1800° К через 100° К (для II до 1000° К). Для I $H_T - H_{298,15} = 11,54T + 1,02 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,40 \cdot 10^5 T^{-1} - 3397$ (298 — 1800° К, 0,5%); для II $H_T - H_{298,15} = 30,84T + 8,54 \cdot 10^{-3}T^2 + 5,72 \cdot 10^5 T^{-1} - 11\,873$ (298 — 1000° К, 0,5%); для III(α) $H_T - H_{298,15} = -4,99T + 18,79 \cdot 10^{-3}T^2 - 3,89 \cdot 10^5 T^{-1} + 1122$ (298 — 525° К, 0,4%); для III(β) $H_T - H_{298,15} = 13,88\,T - 4347$ (525—565° К, 0,1%); для III (γ) $H_T - H_{298,15} = 11,18T + 1,01 \cdot 10^{-3}T^2 - 3144$ (565 — 1800° К, 0,4%). Г. Бергман

66752. Термодинамические функции галоидопроизводных метана. III. Формулы для приближенного вычисления коэффициентов влияния молекул вида XY_4 и термодинамические функции CJ_4 и CHJ_3. Свердлин А. С., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 3, 659—665 (рез. англ.)

Уточняются результаты автора (сообщение II, РЖХим, 1955, 9172) по вычислению термодинамич. функций CJ_4 (I) и CHJ_3 (II). С помощью метода комбинированных парц. частот (РЖХим, 1957, 156) получены простые ф-лы для вычисления пяти приведенных коэф. влияния тетраэдрич. молекул вида XY_4 по четырем эксперим. значениям частот. На основании полученных ф-л и линейной зависимости четырех приведенных коэф. влияния ряда $CF_4 - CCl_4 - CBr_4$ от равновесной длины связи проведено экстраполяционное вычисление коэф. влияния I и его частот нормальных колебаний ($\nu_1 = 207$, $\nu_2 = 86$, $\nu_3 = 508$, $\nu_4 = 118$ $см^{-1}$). Метод комбинированных парц. частот применен также для уточнения частот ν_3 (симметрия A_1) и ν_6 (симметрия E) II, для которых соответственно найдены значения 178 и 92 $см^{-1}$. Уточненные значения частот I и II применены для повторного вычисления термодинамич. функций этих соединений в идеальном газовом состоянии в интервале 298,2—1000° К (через 100°) в предположении гармонич. колебаний и жесткого вращения. При 298,2° К термодинамич. функции $-(\Phi^0 - H_0^0)/T$, $(H^0 - H_0^0)/T$, S^0 и C_p^0 соответственно равны: для I 75,63, 17,75, 93,38 и 22,62 *кал/град моль*; для II 71,58, 13,83, 85,41 и 17,96 *кал/град моль*. И. Годнев

66753. Оценка индуктивных и резонансных эффектов по реакционной способности. II. Термодинамические характеристики гидрирования несопряженных олефинов, альдегидов и кетонов. Тафт, Кривой (The evaluation of inductive and resonance effects in reactivity. II. Thermodynamic properties of hydrogenation of non-conjugated olefins, aldehydes and ketones. Taft Robert W., Jr, Kreevoy M. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4011—4015 (англ.)

Сопоставлены энтальпии гидрирования газообразных олефинов и свободные энергии гидрирования альдегидов и кетонов с разными заместителями. Найдено, что $\Delta\Delta H^\circ$ $\Delta\Delta F^\circ$ удовлетворительно передаются соотношениями такого же типа, как найденные ранее (сообщение I, РЖХим, 1956, 71564) для констант гидролиза ацеталей и кеталей: $\Delta\Delta H^\circ(\Delta\Delta F^\circ) = (\Sigma\sigma^*)\varrho^* + (\Delta n)h$ (1) с постоянными $\varrho^* = -2,409 \pm 0,151$ и $h = 0,437 \pm 0,51$ для $\Delta\Delta H^\circ$ и $\varrho^* = -6,39 \pm 0,26$ и $h = 0,54 \pm 0,06$ для $\Delta\Delta F^\circ$. Как и в сообщении I, выполнение ур-ния (1) рассматривается как доказательство аддитивности вкладов индуктивного эффекта и сверхсопряжения в наблюдаемые отличия в термодинамич. свойствах соединений с разными заместителями. Более низкое значение ϱ^* для гидрирования альдегидов и кетонов по сравнению с олефинами показывает, что заместители, отдающие электроны, в большей мере способствуют гидрированию карбонильных соединений, так как в них атом С группы СО несет частично положительный заряд. Параметр h, связанный с сверхсопряжением, в обоих случаях примерно одинаков, так что сверхсопряжение малочувствительно к передаче электрона к реакционному центру. В случае алкильных заместителей наблюдающееся постоянство энтальпий гидрирования для данного структурного типа обусловлено компенсацией эффектов сверхсопряжения и индуктивного, действующих в противоположные стороны. Выполнение ур-ния (1) для карбонильных соединений указывает на отсутствие принципиальной разницы между альдегидами и кетонами. Соотношения, аналогичные (1), выполняются для констант ионизации карбоновых к-т, констант скоростей сольволиза *трет*-карбинилхлоридов, $\Delta\Delta H^\circ$ гидрирования ацетиленов. М. Дяткина

66754. К вопросу о термодинамике реакции гидрохлорирования изобутилена. Андреевский Д. Н., Кренцель Б. А., Топчиев А. В., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 5, 931—934

Вычислены термодинамич. функции *трет*-бутилхлорида (симметрия C_{3v}) в идеальном газовом состоянии для интервала 298,16—1000° К (через 100°) с учетом

внутреннего вращения трех метильных групп (барьер 2000 *кал/моль*, приведенный момент, $K_{(\text{прив.})} = 5{,}19 \cdot 10^{-4}$ *г см²*). Для частот гармонич. колебаний использованы данные, полученные ранее (РЖХим, 1954, 46107), за исключением частоты колебаний метильной группы симметрии A_2, которая принята равной 960 $см^{-1}$ по аналогии с другими соединениями. Главные моменты инерции оказываются равными $I_x = I_y = 26{,}77 \cdot 10^{-39}$ *г см²*, $I_z = 18{,}65 \cdot 10^{-39}$ *г см²* (ось z направлена вдоль связи C—Cl). Барьер внутреннего вращения метильных групп оценен путем расчета р-ции гидрохлорирования изобутилена *изо*-C_4H_8 + HCl ⇄ *трет*-C_4H_9Cl (1) и сравнения с данными Кистяковского (Kistiakowsky G. B., Staufer C. H., J. Amer. Chem. Soc., 1937, **59**, 165); лучшее совпадение получено при $V_0 = 2000$ *кал/моль* (при $V_0 = 3000$ *кал/моль* совпадение хуже). При 298,16° K для термодинамич. функций *трет*-бутилхлорида получены следующие значения: $S^\circ = 79{,}1$, $-(F^\circ - E\ )/T = 61{,}8$, $(U^\circ - E_0)/T = 17{,}3$, $C_p^0 = 27{,}18$ *кал/град моль*, $\Delta F^\circ = -15{,}346$, $\Delta H^\circ = -43{,}200$, $\Delta S^\circ = 93{,}44$ энтр. ед. (всего приведено 9 функций). Расчет р-ции (1) произведен в интервале 298,16—500° K (через 50°); в таблицах даны значения ΔF°, $\lg K$ и K, а также состав равновесной смеси при давл. 1 и 20 *атм* (исходная смесь *изо*-C_4H_8 : HCl = 1 : 1). Результаты вычислений хорошо согласуются с данными Кистяковского.

И. Годнев

66755. **Пиролиз декаборана. Сигел, Мак** (Pyrolysis of decaborane. Siegel Bernard, Mack Julius L.), J. Phys. Chem., 1958, **62**, № 3, 373—374 (англ.)

Получены колич. данные о разложении декаборана $B_{10}H_{14}$ (т. пл. 99,5°, содержание водорода 11,53%) в интервале т-р 175—250° при продолжительности пиролиза 1—19 час. Согласно данным масс-спектрометрич. анализа, основными продуктами пиролиза являются H_2, нелетучие гидриды бора состава $(BH_{0,78})_x$, $(BH_{0,90})_x$ $(BH_{0,95})_x$ $(BH_{0,99})_x$, $(BH_{1,00})_x$ и пентаборан-9 в виде следов. Опровергнуты заключения других авторов (Stock A., Pohland E., Ber., 1929, 62, 90) о незначительном разложении $B_{10}H_{14}$ при 200° и о составе продуктов его пиролиза при 250°.

И. Соколова

66756. **Получение, свойства и строение кристаллических бензолатов. Капустинский А. Ф.** (Otrzymywanie, własności i budowa krystalicznych benzolanów. Kapustinski Anatol), Roczn. chem., 1958, 32, № 1, 121—128 (польск.; рез. русск., англ.)

На основе полученных термохим. данных рассмотрены свойства и структурные ф-лы сольватов бензола типа $C_6H_6 \cdot CX_4$, $C_6H_6 \cdot 2CX_4$ и $C_6H_6 \cdot 3CX_4$, где X — атом галогена. Прочность соединений этого типа зависит от характера связей в их молекулах.

Е. Банашек

66757. **Теплоты образования криолита и фтористого натрия. Кофлин** (Heats of formation of cryolite and sodium fluoride. Coughlin James P.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 8, 1802—1804 (англ.)

Определены теплоты растворения Al, NaF, NaCl и природного гренландского криолита (I) в соляной к-те. Из полученных данных вычислены стандартные теплоты образования NaF и **I**, равные соответственно —136,3 и —784,8 *ккал/моль*. Для р-ции 3Na(тв.) + + AlF_3(тв.) → Na_3AlF_6(тв.) $\Delta H_{298} = -20$ *ккал/моль*.

Л. Резницкий

66758. **Теплоты образования и гидратации безводного алюминия. Кофлин** (Heats of formation and hydration of anhydrous aluminum chloride. Coughlin James P.), J. Phys. Chem., 1958, **62**, № 4, 419—421 (англ.)

В ранее описанном калориметре (РЖХим, 1956, 28433) определены теплоты растворения Al, $AlCl_3$ (I) и $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (II) при 303,15° K в 4,360 *М* соляной к-те, равные соответственно $-127{,}05 \pm 0{,}12$, $-72{,}51 \pm 0{,}05$ и $-7{,}610 \pm 0{,}04$ *ккал/моль*. Из полученных данных определены ΔH_{298} I и ΔH_{298} II из элементов), равные соответственно $-168{,}57 \pm 0{,}20$ и $-643{,}60 \pm 0{,}21$ *ккал/моль*. Теплота гидратации I до II составляет $-65{,}13 \pm 0{,}08$ *ккал/моль*.

Л. Резницкий

66759. **Теплоты испарения молекул с поверхности раздела жидкость — пар. Клампитт, Джерман** (Heats of vaporization of molecules at liquid — vapor interfaces. Clampitt Bert H., German Dale E.), J. Phys. Chem., 1958, **62**, № 4, 438—440 (англ.)

Развита теория, количественно показывающая, что теплота испарения поверхностного слоя ΔH_s на поверхности раздела жидкость — пар значительно ниже, чем теплота испарения из массы жидкости ΔH_0. Выведено ур-ние $\Delta H_s = \Delta H_0 - 1{,}35[kT + \gamma(M/\varrho)^{2/3}]$, где k — константа Этвёша, M — мол. вес, γ — поверхностное натяжение, ϱ — плотность. В отличие от теории Брунауэра — Эмметта — Теллера, предполагающей, что для всех слоев молекул, следующих за 1-м адсорбированным слоем, теплота адсорбции равна теплоте испарения жидкости в массе, показано, что теплота испарения является асимптотич. функцией числа мол. слоев. Приведена таблица значений теплот испарения >20 в-в, где $\Delta H_s/\Delta H_0$ меняется от 0,750 для азота до 0,910 для этилового спирта. Величина $\Delta H_s/\Delta H_0$ является мерой прочности межмолекулярных связей в жидкости. Для жидкостей с водородной связью это отношение больше, чем для неассоциированных жидкостей. Для H_2O оно равно 0,881, т. е. ниже, чем для C_2H_5OH.

А. Золотаревский

66760. **Давление сублимации криптона при температурах ниже 80° K. Фишер, Мак-Миллан** (The sublimation pressure of krypton below 80° K. Fisher B. B., McMillan W. G.), J. Phys. Chem., 1958, **62**, № 4, 494—495 (англ.)

Давление паров Kr измерено при 63—80° K непосредственно путем его конденсации в описанной ранее (РЖХим, 1958, 46134) адсорбционной камере. В работе использовался спектрально чистый Kr, т-ра измерялась аргоновым газовым термометром. Эксперим. данные $\lg P = f(1/T)$ удовлетворительно укладываются на теоретич. кривую, вычисленную на основании предложенной ранее (Keesom W. H. и др., Physica, 1935, 2, 669) ф-лы $\ln P_{мм} = -\lambda_0/RT + 1/R\{(1/T)\int_0^T C_s dT - \int_0^T (C_s/T)\,dT\} + {}^5/_2 \ln kT - B'P - {}^3/_2 \ln(2\pi h^2/m) - \ln(1{,}013 \cdot 10^6/760)$. При $T < 70°$ K расхождение между опытными и теоретич. значениями давлений Kr увеличивается. Авторы связывают эти расхождения со следами азота, которые были обнаружены в Kr масс-спектрометрич. методом.

С. Бык

66761. **Плотность тяжелой воды и ее насыщенного пара при повышенных температурах. Хеберт, Мак-Даффи, Секой** (The densities of heavy water liquid and saturated vapor at elevated temperatures. Hebert G. M., McDuffie H. F., Secoy C. H.), J. Phys. Chem., 1958, **62**, № 4, 431—433 (англ.)

Плотности тяжелой воды и ее насыщ. пара определены при 175—370°. Плотности жидких и парообразных фаз D_2O вычислялись на основании экспериментально определяемой зависимости между высотами столбиков жидкой D_2O, помещаемой в запаянные кварцевые трубки, и т-рами опыта. Приведены примененные для вычисления плотности ф-лы, подробно описана аппаратура, изложена методика проведения измерений. Часть измерений была проведена с H_2O. Полученные данные хорошо согласуются с имеющимися в литературе.

С. Бык

66762. Зависимость упругости пара MoO_3 от температуры. Б а б а д ж а н А. А., Тр. Ин-та металлургии. Уральский фил. АН СССР, 1957, вып. 1, 74—79

Давление паров трехокиси молибдена $p(MoO_3)$ (образец 66,63% Mo) определено методом струи в токе азота, в интервале т-р 680—860°. Приведенные значения $p(MoO_3)$ почти в 3 раза превышают данные Файзера (Feiser I., Metall und Erg., 1931, Heft., 12, 297), полученные, по мнению автора, в неравновесных условиях. При т-рах ниже 600° испарение MoO_3 незначительно (0,04 вес.% при 550°, в течение 2 час.). $p(MoO_3)$ с повышением т-ры резко возрастает (0,132 *мм* рт. ст. при 680°, 110,77 *мм* рт. ст. при 860°); зависимость $p(MoO_3)$ от т-ры для твердой и жидкой фаз описывается ур-ниями: $\lg p(\text{тв.}) = -19\,045/T + 19{,}1723$ (1), $\lg p(\text{жидк.}) = -12\,681/T + 13{,}2283$ (2); т-ра плавления MoO_3, рассчитанная из ур-ний (1) и (2) при $p(\text{тв.}) = p(\text{жидк.})$, равна 797°, что согласуется с данными других авторов (Крестовников А. Н., Шахов А. С., Термодинамические и физико-химические свойства редких металлов. М.—Л., ОНТИ, 1939). С помощью ур-ния $T \lg p(MoO_3) = -Q/4{,}575 + CT$ рассчитаны теплоты испарения Q (*кал/моль*) твердого и жидкого MoO_3; $Q(\text{тв.}) = 87\,108$ *кал/моль*, $Q(\text{жидк.}) = 58\,017$, откуда теплота плавления $\varrho\ (MnO_3) = Q(\text{тв.}) - Q(\text{жидк.})$ равна 290 910 *кал/моль*. И. Соколова

66763. Молекулярный вес и давление пара газообразной недокиси бора. Ш и р (The molecular weight and vapor pressure of gaseous boron suboxide. S c h e e r M i l t o n D.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 4, 490—493 (англ.)

Измерено давление пара и определен мол. вес газообразной фазы, образующейся в результате испарения системы $B(\text{тв.}) - B_2O_3(\text{жидк.})$. Измерения проводились при 1294—1457° K по описанной ранее (РЖХим, 1958, 17302) методике. Исследованная газовая фаза состоит главным образом из недокиси бора B_2O_2; экспериментально найденное значение мол. веса M B_2O_2 равно 55 ± 3 (M(теор.) для B_2O_2 53,6). Давление паров полимера $(BO)_x$ описывается ур-нием $\lg p(\text{атм}) = 6{,}609 - 72{,}400/4{,}575\,T$. Данные по давлению пара $p(BO)_x$, полученные автором для системы $B(\text{тв.}) - B_2O_3(\text{жидк.})$ при соотношении атомов $B:O = 3:1$, которое, по опубликованным ранее данным (РЖХим, 1957, 4075), обеспечивает максим. выход полимера $(BO)_x$ в газообразной фазе, сопоставлены с результатами Инграма (РЖХим, 1957, 33527), полученными масс-спектрометрич. путем. С. Бык

66764. Регулярность, обнаруженная в температурах кипения гидропроизводных ароматических соединений, и попытка объяснения этого явления. И л ь г, С м о л и н с к и й (A regularity shown by boiling points of hydroderivatives of aromatic compounds and an attempt at its explanation. I l l g J., S m o l i ń s k i S.), Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. chim. géol. et géogr., 1958, 6, № 1, 23—30, II—III (англ.; рез. русск.)

Показано, что гидрогенизация ароматич. соединений не обязательно влечет за собой понижение т-ры кипения их гидропроизводных. Температуры кипения гидропроизводных бензола, галоидопроизводных бензола, хлорнафталина (в случае гидрогенизации кольца, содержащего атом хлора), фурана, тиофена, тиазола, пиразина, пиримидина и их бензопроизводных оказываются выше т-р кипения соответственных ароматич. соединений. Допускается, что наблюдаемое понижение или повышение т-ры кипения гидропроизводных связано со структурой исследуемых соединений: 1) гидропроизводные, для которых обнаружена т-ра кипения выше т-ры кипения соответствующих ароматич. соединений, сохраняют даже при т-ре кипения плоскую структуру кольца; 2) гидропроизводные, для которых обнаружена т-ра кипения ниже т-ры кипения соответствующих ароматич. соединений, принимают при т-ре кипения неплоскую структуру кольца. Вычислена постоянная Трутона для некоторых исследуемых в работе соединений. Значение этой постоянной для соединений, для которых предполагается плоская структура кольца, >21, для соединений, для которых предполагается неплоская структура кольца, <21.

Из резюме авторов

66765. Упругость пара хрома над сплавами хром — железо в твердом состоянии. В и н т а й к и н Е. З., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 5, 977—979

Давление насыщ. пара хрома p (*бар*) над сплавами Fe-Cr измерено эффузионным методом Кнудсена с радиометрич. измерением Cr^{51} на мишенях в атмосфере гелия при т-рах 1100—1400°. Найдены ур-ния зависимости p от т-ры для сплавов с мольной долей хрома $x(Cr)$ 0,214, 0,414, 0,552, 0,755, 1,00. На основании p вычислены теплоты сублимации (*ккал/г-ат*), парц. теплоты растворения $\Delta\bar{H}(Cr)$ (*ккал/г-ат*) и термодинамич. активности $a(Cr)$. Зависимость $a(Cr)$ от $x(Cr)$ для т-ры 1667° K сравнена с вычисленной по ур-нию Гиббса — Дюгема; это ур-ние использовано также для расчетов теплот растворения Fe с помощью $\Delta\bar{H}(Cr)$. Рассчитаны изменения энтальпий ΔH, свободной энергии ΔF и энтропий ΔS, представленные в виде графика, в зависимости от $x(Cr)$. Положительное отклонение ΔF от идеальности и форма кривой ΔH свидетельствуют, что твердые р-ры Fe-Cr имеют тенденцию к расслоению. Экстраполяция функции $\Delta F(t)$ на низшие т-ры дает крит. т-ру распада твердых р-ров, равную 600°. По мнению автора, процесс охрупчивания, имеющий место в сплавах Fe-Cr при 475°, является следствием расслоения: α-р-р либо превращается в σ-фазу, либо распадается на 2 твердых р-ра. Практически осуществляется 2-й процесс. И. Соколова

66766. Равновесия твердое вещество — пар в системе железо — хлор. В и л ь с о н, Г р е г о р и (Vapor — solid equilibria in the iron — chlorine system. W i l s o n L a u r e n c e E., G r e g o r y N. W.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 4, 433—437 (англ.)

Методом уноса и статич. методом исследовано равновесие в р-циях: $2FeCl_3(\text{тв.}) \rightleftarrows Fe_2Cl_6$ (газ) (1); Fe_2Cl_6 (газ) $\rightleftarrows 2FeCl_3$ (газ) (2); Fe_2Cl_6 (газ) $\rightleftarrows 2FeCl_2$ (тв.) $+ Cl_2$ (газ) (3); $2FeCl_3$ (тв.) $\rightleftarrows 2FeCl_2$ (тв.) $+ Cl_2$ (газ) (4). Получены следующие выражения: $\lg (P^2_{FeCl_3}/P_{Fe_2Cl_6}) = -6907/T + 9{,}391$; $\lg (P_{Cl_2}/P_{Fe_2Cl_6}) = 1408/T - 3{,}710$; $\lg P_{Fe_2Cl_6}$ (*мм*) $= -7142/T + 15{,}111$; $\lg P_{Cl_2}$ (*мм*) $= -5565/T + 11{,}085$. При 25° найдено для (3) $\Delta C_p^0 = 13{,}9$ *ккал/град моль*, для (4) $\Delta H^0 = 26{,}5$ *ккал/моль*, $\Delta S^0 = 40{,}1$ энтр. ед., для $FeCl_3$ (тв.) $\Delta H^0 = -94{,}7$ *ккал/моль*, $S^0 = 34{,}8$ энтр. ед., для Fe_2Cl_6 (газ) $\Delta H^0 = -152{,}6$ *ккал/моль*, $S^0 = 135{,}9$ энтр. ед. Определением теплоты растворения ранее было получено для $FeCl_3$ $\Delta H^0 = -93{,}4$ *ккал/моль*, тогда для Fe_2Cl_6 (газ) $\Delta H^0 = -150{,}2$ *ккал/моль*. Подробно описана методика эксперимента и обсуждены работы других авторов. Л. Витинг

66767. Равновесия между металлическим титаном и растворами дихлорида титана в расплавленном хлориде магния. К о м а р е к, Г е р а с и м е н к о (Equilibria between titanium metal and solutions of titanium dichloride in fused magnesium chloride. K o m a r e k K., H e r a s y m e n k o P.), J. Electrochem. Soc., 1958, 105, № 4, 210—215 (англ.)

С помощью предложенного авторами метода исследовано давление пара над $TiCl_2$ (I), находящегося в равновеси с металлич. Ti (II), а также над расплавами $I - MgCl_2$ (III). Известный объем пара отбирался в титановую пипетку и после охлаждения производился анализ конденсата. Для I в равновеси с II

найдено отношение Cl : Ti = 2 ± 0,05; сделан вывод, что либо твердая фаза состоит только из I, либо при охлаждении $TiCl_3$ и $TiCl_4$ реагируют с II, давая I, что вероятнее. Давление пара над смесями I — III при т-рах ~750° того же порядка, что и над чистым I, т. е. растворимость I в III при данной т-ре < 40 мол.% I. Для смесей I — III отмечено сильное положительное отклонение от закона Рауля. Методом термич. анализа установлен перитектич. (0,35 вес.% I, 716°) тип диаграммы состояния системы I — III. Т-ра плавления I 1025°. В расплаве I — III обнаружено наличие II в мелкодисперсной форме. Л. Витинг

66768. **Давление и молекулярный состав паров в системе фтористый натрий — фтористый бериллий.** Сенс, Стоун (Vapor pressures and molecular composition of vapors of the sodium fluoride — beryllium fluoride system. Sense Karl A., Stone Richard W.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 4, 453—457 (англ.)

С помощью ранее описанного метода (РЖХим, 1958, 7133) исследовано давление пара BeF_2 (I), а также 8 составов системы I — NaF (II) (15—74 мол.% I). Для I ΔH(исп.) = 50,1 *ккал/моль*, в интервале 802—1025° получено ур-ние $\lg p$ (*мм*) = 10,466—10 943/*T*, экстраполированная т. кип. 1170°. Т-ра плавления I (термич. анализ) 545°. Для состава 26 мол.% II — 74 мол.% I получены значения давления пара в интервале 509—977°, для других составов системы I—II — в интервале 797—1061°. Получены значения парц. давлений I и II в предположении, что только I и II существуют в парах. На кривой давление пара — состав в системе I—II получен пик при 50 мол.% I, что отвечает составу $NaBeF_3$. Предположена также возможность существования в парах Na_2BeF_4. В предположении наличия в парах I, II, $NaBeF_3$ построен график изменения общего давления пара в системе I—II в зависимости от состава при различных т-рах. Л. Витинг

66769. **Эфираты боргидрида лития. III. Система боргидрид лития — диизопропиловый эфир.** Бернс, Шеффер (Etherates of lithium borohydride. III. The system lithium borohydridediisopropyl ether. Burns John J., Schaeffer George W.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 380—381 (англ.)

Ранее описанным методом (РЖХим, 1958, 38871) при 0°—20° получены изотермы давление — состав системы $LiBH_4$(тв.) (I) — $[(CH_3)_2CH]_2O$ (II). В отличие от системы I — $(CH_3)_2O$ образуется только эфират I · II(тв.); эфираты I · 1/2 II(тв.) и I · 2II не образуются. Давление диссоциации I · II(тв.) = I(тв.) + II(газ.) подчиняется ур-нию $\lg p$ (*мм*) = 11,274—2772,0/*T*; для диссоциации I · II ΔH_{298} = 12,68 *ккал/моль*, ΔF_{298} = 1,24 *ккал/моль*, ΔS_{298} = 38,4 энтр. ед. Термодинамич. параметры образования эфирата I · II(тв.) : ΔH_{298} = —128,9 *ккал/моль*, ΔF_{298} = —55,5 *ккал/моль*, S_{298} = 75,6 энтр. ед. Часть II см. РЖХим, 1958, 52908. Л. Антипин

66770. **Комплексные соединения с хлороформом.** Стейнбак, Бернс (Chloroform-bearing chelates. Steinbach John F., Burns John H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1839—1841 (англ.)

Изучены статич. методом при 25° давления пара в зависимости от состава в системах, содержащих $CHCl_3$ (I) и ацетилацетонаты (II) 3-валентных Fe, Cr и Al. Во всех случаях II образуют с I сольваты, содержащие 2 моля I на 1 моль II. Рентгеновское исследование показало, что сольваты II по структуре отличаются от несольватированных II. Предложена структура, где молекулы I находятся между слоями молекул кристаллов октаэдрич. II. Предполагается водородная связь, осуществляемая H-атомами I с O-атомами II, аналогично тому, как это имеет место у I с карбонилами (РЖХим, 1956, 38742; 1957, 33634). По наклону прямых $\lg P - 1/T$ для р-ции $M(C_5H_7O_2)_3 \cdot 2CHCl_3 \rightleftarrows 2CHCl_3 + M(C_5H_7O_2)_3$, где M — Fe, Cr, Al, вычислено значение $\Delta H_0 \approx 13$ *ккал/моль*, что эквивалентно энергии ~ 6 *ккал* на каждую связь хлороформ — металл. Тетраэдрич. II 2-валентных Cu, Zn и Cd не образуют кристаллич. сольватов с I. А. Золотаревский

66771. **Предсказание данных о равновесии между паром и жидкостью.** Шектер, Ван-Уинкл (Predicting V-L equilibrium data. Schechter R. S., Van Winkle M.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 9, 301—304 (англ.)

Описан метод расчета равновесия между жидкостью и паром в бинарных системах при постоянном давлении с помощью ур-ний Ван-Лаара. Константы в ур-ниях рассчитываются по данным о равновесных составах и т-ре для одной смеси, содержащей 0,4—0,6 мол. доли одного из компонентов. По найденным значениям констант рассчитываются коэф. активности (γ) компонентов при разных составах смесей. Состав пара определяется с помощью ур-ний: $y_1 = P_1^0 x_1\gamma_1/P$, $y_2 = P_2^0 x_2\gamma_2/P$ и $y_1 + y_2 = 1$, где y_1 и y_2, x_1 и x_2 — мол. доли компонентов в паре и жидкости, P_1^0 и P_2^0 — давления паров чистых компонентов и P — общее давление. Определение необходимой для нахождения P_1^0 и P_2^0 т-ры кипения при разных x_1 производится следующим образом. Для заданного x_1 P_1^0 выражается в зависимости от P_2^0 ур-нием $P_1^0 = a + bP_2^0$ (1), где $a = P/x_1\gamma_1$ и $b = -x_2\gamma_2/x_1\gamma_1$. P_1^0 может быть выражено через P_2^0 также с помощью заданных зависимостей P_1^0 и P_2^0 от т-ры: $P_1^0 = a' + b'P_2^0$ (2). С помощью ур-ний (1) и (2) P_1^0 определяется соотношением $P_1^0 = (ab' - a'b) / (b' - b)$ (3). Константы a' и b' рассчитываются по ур-ниям $a' = (P_1^0)_{t_1} - b'(P_2^0)_{t_1}$ и $b' = [(P_1^0)_{t_1} - (P_1^0)_{t_2}] / [(P_2^0)_{t_1} - (P_2^0)_{t_2}]$, где $(P_1^0)_{t_1}$, $(P_2^0)_{t_1}$, $(P_1^0)_{t_2}$, $(P_2^0)_{t_2}$ — давления паров компонентов при т-рах t_1 и t_2. В интервале т-р $t_1 - t_2$ величины a' и b' принимаются постоянными. По найденному из ур-ния (3) P_1^0 с помощью заданной зависимости P_1^2 от т-ры определяется т-ра кипения смеси. Применение описанного метода иллюстрируется на примере системы бензол — метилциклопентан. В. Коган

66772. **О статье Ю. С. Варшавского, А. Я. Кипниса и А. Б. Шейнина «О составе равновесной газовой фазы над бинарным раствором и об уравнении Ван-дер-Ваальса (по поводу статьи М. А. Решетникова)».** Решетников М. А., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 4, 945—948

Дискуссионная статья. К РЖХим, 1958, 370.

66773. **Равновесия жидкость — пар в двойных системах вода — пиридиновые основания трехградусной фракции.** Земорак, Мончинская, Мончинский (Równowagi ciecz-para w układach dwuskładnikowych woda — zasady pirydynowe frakcji trzystopniowej. Zięborak Kazimierz, Mączyńska Zofia, Mączyński Andrzej), Roczn. chem., 1958, 32, № 1, 85—92 (польск.; рез. англ., русск.)

Для обоснования метода азеотропного разделения так называемой трехградусной фракции (142—145°) исследованы равновесия жидкость — пар двойных систем вода — 2,6-лутидин, вода — 3-пиколин и вода — 4-пиколин при т-рах кипения и нормальном давлении. Различие найденных т-р кипения азеотропов этих систем мало́, и поэтому азеотропное их разделение потребовало бы высокопроизводительных ректификационных колонн. Разделение с помощью малопроизводительных колонн возможно при дистилляции разб. р-ров органич. оснований, так как при этих условиях коэф. их летучести различны (для 2,6-лутидина втрое больше, чем для 3- и 4-пиколина). Е. Банашек

66774. Критические температуры смесей уксусной кислоты и пиридина с *н*-парафинами. Кренглевский (Temperatury krytyczne mieszanin kwasu octowego i pirydyny z węglowodorami *n*-parafinowymi. Kręglewski Aleksander), Roczn. chem., 1957, 31, № 3, 1001—1012 (польск.; рез. русск., англ.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1955, 20761; 1957; 18538), определены кривые крит. т-р бинарных смесей уксусной к-ты (I) с *н*-гексаном, *н*-октаном (II), *н*-деканом (III) и *н*-додеканом (IV), а также пиридина (V) с II, III и IV. Данные для системы I—V получены ранее (РЖХим, 1955, 20760; 1956, 15562). Определены поверхности крит. т-р 3-компонентных систем из I и V с II, III и IV. Поверхность крит. т-ры системы I—IV—V имеет седловинную точку при T(кр) $= 344{,}9 \pm 0{,}2°$; состав: I 12, IV 9, V 79 ± ± 2 мол.%. Обсуждено мол. взаимодействие в системах I—V и I — парафиновые углеводороды. Рассмотрена возможность применения ур-ний Малесинского для азеотропов (РЖХим, 1957, 7454) к полученным кривым T(кр.) на основе принципа соответственных состояний. Из резюме автора

66775. Статистическая теория фазовых превращений кристаллов парафинов. Эйккер (Statistische Theorie der Phasenumwandlung von Paraffinkristallen. Eicker Friedhelm), Z. Naturforsch., 1958, **13a**, № 2, 126—143 (нем.)

Принимая потенциал взаимодействия $u = -\mu/R^6 + P\exp(-R/\varrho)$ между двумя этиленовыми группами различных молекул (R — расстояние между центрами тяжести двух групп, μ, P, ϱ — константы), автор получил в форме Фурье-разложения выражение для потенциала взаимодействия двух могущих вращаться соседних молекул в кристалле парафина; молекулы считаются жесткими с прямолинейной С-цепью. Этот потенциал использован для вычисления свободной энергии в монокл. и гексагон. фазах: $F_1/kT = -\ln 2\pi - 10{,}8 - \tau 15{,}2 \cdot 10^{-14} - \tau^2 1{,}06 \cdot 10^{-29}$ и $F_2/kT = -\ln 2\pi - 18 - \tau 14{,}9 \cdot 10^{-4}$, $\tau = (n-1)/kT$, где n — число углеродных атомов в цепи. Равенство $F_1 = F_2$ дает т-ру превращения $T_u \approx 10{,}5\ n$. Некоторое уточнение теории достигается учетом ближнего порядка путем введения соответствующей функции распределения для конфигураций простейших структурных элементов кристалла (Бете-приближение). Энтропия вычисляется (как и в изинговой модели) развитым Кикучи комбинаторным методом; в добавлении к работе предложены некоторые другие возможности расчета. Применен также более точный вариационный метод с использованием квадратичного приближения для энтропийного интеграла и общих соотношений симметрии для функций распределения. Средний угол поворота молекулы, расстояние между осями двух молекул, т-ра и теплота превращения получаются правильными по порядку величин; в частности, T_u есть решение ур-ния $n = 27{,}8\ [10\ (n/T)^{1/2} - 1{,}6 - 3{,}2\ (n/T)]$, а $Q = 246\ n - 3{,}2\ n^2$ *кал/моль* (экспериментально $T_u = 268{,}68 + 2{,}1917n \pm 0{,}03°$ K для $18 \leqslant n \leqslant 36$). Более правильные значения получаются при отказе от предположения о жестких молекулах и учете кручения; дальнейшие уточнения, требующие применения лучших приближений, приводят к большим математич. трудностям. В. Урбах

66776. К теории расслоения газовой смеси при высоких давлениях. Кузьмич В. И., Фишер И. З., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 2, 291—297 (рез. англ.)

В предыдущей работе (РЖХим, 1958, 42517) авторами была разработана общая теория границ устойчивости однородной многокомпонентной системы. В настоящей работе эта теория прилагается к случаю, когда система является смесью двух сортов твердых шариков, «взаимный диаметр» которых больше среднего арифметич. значения диаметров отдельных шариков каждого сорта. Выводы теории приложены к явлениям расслоения газовых систем при высоких давлениях, причем выведенное ур-ние границ расслоения дает результаты, качественно согласные с эксперим. данными. Температурная зависимость положения кривой расслоения, выведенная из теории, тоже показывает аналогичное качеств. согласие с эксперим. данными. В. Аносов

66777. Некоторые вопросы термодинамической теории критических явлений в многокомпонентных системах. Русанов А. И., Вестн. Ленингр. ун-та, 1958, № 4, 84—99 (рез. англ.)

Выведено общее условие устойчивости крит. фазы многокомпонентной системы в виде $[\Sigma_{i=1}^{n-1} k_i\ (\partial / \partial x_i)]^4\ \zeta^{(k)} > 0$, где x_i — мол. доли компонентов, $\zeta^{(k)}$ — мол. термодинамич. потенциал в крит. точке (КТ), $k_i \equiv (dx_i / dx_1)^{(k)}_{\text{сосущ.}, P, T, x_{j \neq i, 1}}$; как показывает анализ, КТ, согласно этому условию, не может находиться на выпуклых в сторону гетерог. области участках изотермо-изобары существования двух фаз. Получено ур-ние этой изотермо-изобары в окрестности КТ: $(dx_2 / dx_1)^{(k)}_{\text{сосущ.}, P, T} = -\zeta_{11}^{(k)} / \zeta_{12}^{(k)} = -\zeta_{12}^{(k)} / \zeta_{22}^{(k)}$, где $\zeta_{i,j} \equiv \partial^2\zeta / \partial x_i \partial x_j$; правую часть этого ур-ния можно также записать в виде $-(\partial U / \partial x_1) / (\partial U / \partial x_2)$, где $U \equiv \mathrm{Det}\,|\zeta_{ij}|$, $|\ i, j = 1, 2, \ldots, n-1$. Для 3-компонентной системы кривизна изотермо-изобары сосуществования двух фаз имеет в КТ конечное и отличное от нуля значение. При $n > 2$ существует понятие крит. конц-ии, причем для каждого компонента имеются верхняя и нижняя крит. конц-ии; критерием осуществления того или иного типа является знак $\partial U / \partial x_i$ — плюс для верхней и минус для нижней крит. конц-ии. При определенной т-ре КТ на изотермо-изобаре сосуществования двух жидких фаз может занимать положение точки экстремума; такие крит. фазы названы псевдобинарными. Условие устойчивости такой фазы имеет тот же вид, что и для бинарной системы: $(\partial^4\zeta / \partial x_1^4)^{(k)} \geqslant 0$; верхняя и нижняя КТ определяются неравенствами $\zeta^{(k)}_{112} > 0$ и $\zeta^{(k)}_{112} < 0$. Крит. кривая является кривой относительных экстремумов как на изобарич., так и на изотермич. поверхности сосуществования двух фаз тройной системы. Тип КТ многокомпонентной системы в отношении т-ры и давления определяется неравенствами $\partial U / \partial T > 0$ и $\partial U / \partial P > 0$ (верхняя КТ); $\partial U / \partial T < 0$ и $\partial U / \partial p < 0$ (нижняя КТ). В. Урбах

66778. Установление равновесия вблизи критической точки и роль гравитации. Скрипов В. П., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 3, 712—716

Отмечается существенная роль гравитационных эффектов в установлении равновесия в крит. точке. Для длинной вертикальной трубки условием равновесия является $\Sigma_i (v_i/v_i^0 - 1)\,(\partial p/\partial v_i)_T\ \ \delta v_i = 0$, где $i = 1, 2, \ldots, n$ (в-во в трубке разбито на n горизонтальных слоев одинаковой высоты), v_i^0 — равновесный уд. объем; так как вблизи крит. точки $(\partial p/\partial v_i) \to 0$, равновесие приближенно имеет место и при $v_i \neq v_i^0$. Кинетику установления равновесного распределения в-ва в поле тяжести при нагреве 2-фазной системы без размешивания можно описать как диффузию; поток в-ва через заданное сечение равен $\mathrm{I} = -\alpha v(\partial p/\partial v)\text{-}\Delta(dv/dx)$, где α — кинетич. коэф., так что $-\alpha v(\partial p/\partial v)T$ можно трактовать как коэф. диффузии. В. Урбах

66779. Механизм образования зародышей в кристаллах. Делингер (Mechanismen der Keimbildung in Kristallen. Dehlinger Ulrich), Z. Phys., 1957, **149**, № 5, 647—654 (нем.)

Дается качеств. объяснение того факта, что относящиеся к образованию зародышей в металлах и сплавах теплоты активации имеют либо порядок величины теплот активации элементарных атомных движений ($Q \approx 50$ *ккал*), либо, как в случае бездиффузионных превращений (напр. мартенситное превращение), теплоты активации сдвига решетки ($Q \approx 1$ *ккал*). Одним из немногочисленных исключений является превращение белого олова в серое (120 *кал/моль*). Объяснение состоит в том, что зародыши могут образовываться выше равновесной т-ры перехода T_u. Ниже T_u существует некоторая т-ра T_m (мартенситная точка), при которой зародыши могут макроскопически расти за счет переходов 1-го порядка, в то время как между T_u и T_m зародыши могут расти только при преодолении энергетич. барьеров, обусловленных нарушениями в решетке, т. е. только за счет переходов высших порядков. В. Урбах

66780. **Обращение доменов многодоменного монокристалла титаната бария. Фанг, Марцулло, Брауер** (Domain conversion of multidomain barium-titanate single crystals. Fang P. H., Marzullo S., Brower W. S.), Phys. Rev., 1957, **108**, № 2, 242—243 (англ.)

Описываются методы получения *c*-(I) и *a*-(II) доменных монокристаллов из многодоменных монокристаллов. При получении I кристаллов многодоменный кристалл травился в горячей фосфорной к-те при 140°, обмывался водой и погружался в жидкий диэлектрик между двумя пластинчатыми электродами. Вся система нагревалась выше 120°, затем под приложенным постоянным полем охлаждалась. Авторы отмечают, что можно производить обращение доменов при охлаждении (вместо нагрева) ниже 0° с последующим нагреванием под полем до комнатной т-ры, т. е. при прохождении через фазовый переход из орторомбич. в тетрагональную фазу. Если диэлектрич. проницаемость жидкого диэлектрика велика (~ 40), то получаются полностью I, если мала (< 10) — полностью II, если имеет среднюю величину (~ 20), то получаются и I и II. Обращение доменов при нагреве выше 120° получается менее полным. Влияние диэлектрич. проницаемости жидкости объясняется различным направлением электрич. индукции в кристалле при различных соотношениях диэлектрич. проницаемостей $BaTiO_3$ и жидкости. К. Исупов

66781. **Изменение констант упругости натриевой селитры при фазовом переходе второго рода. Корнфельд М. И., Чудинов А. А.** Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, 33, № 1(7), 33—36 (рез. англ.)

Исследована зависимость констант упругости кристалла $NaNO_3$ (s_{11}, s_{33}, s_{44}, $s_{1,2}$) от т-ры в интервале 20—300°. Константы упругости определялись по скорости звука при продольных и крутильных колебаниях кристаллич. стержня, выпиленного и отшлифованного из большого монокристалла х. ч. селитры. Измерение скорости звука производилось методом «составного стержня» (РЖФиз, 1956, 28818), s_{33} претерпевает скачок в точке фазового перехода (275,5°), а у s_{11}, s_{44} и $s_{1,2}$ при этой т-ре имеет место только скачок их производных по т-ре. См. также РЖФиз, 1958, 20482. И. Васильева

66782. **Диаграммы состояний термодинамических систем с немаксимальным рангом матрицы концентраций. Палатник Л. С., Ландау А. И., Зорин В. С.**, Ж. физ. химии, 1958, **32**, № 3, 608—615 (рез. англ.)

Исследуются диаграммы равновесия систем, в которых имеются состояния с ненулевым дефектом (σ) матрицы конц-ий. Такие случаи встречаются в системах, в которых имеют место полиморфизм компонентов или соединений, экстремум давления и т-ры и т. п. Показано, что гиперконнода на диаграмме с осями давления, т-ры и конц-ий компонентов представляет собой симплекс размерности $l = r - 1 - \varkappa - \sigma$, где $\varkappa$ — наибольшее из чисел $r - n$ и 0 (r — число фаз, n — число компонентов). Гиперконноды систем с немаксимальным рангом ($\sigma > 0$) и систем с числом фаз, большим числа компонентов ($\varkappa > 0$), являются вырожденными симплексами с кратностью вырождения $\varkappa + \sigma$. Это геометрически выражает факт наличия сходных свойств у таких систем и, в частности, возможность протекания в них нонвариантных процессов. Показано, также, что дефект матрицы состояний $\sigma' = \varkappa + \sigma$ обусловливает соприкосновение части границ или вырождение области разделения фаз на диаграмме давление — т-ра — состав. На диаграмме с осями объема, энтропии и конц-ии компонентов гиперконноды в рассматриваемых состояниях и области разделения фаз не вырождены. Рассмотрены примеры 3- и 4-компонентных систем. Л. Палатник

66783. **Приближенный термодинамический расчет простейших диаграмм равновесия тройных и более многокомпонентных сплавов. Пинес Б. Я.**, Ж. неорган. химии, 1958, **3**, № 3, 611—629. Дискусс. 654—658

В приближении, ранее использованном автором (Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 1943, **16**, № 1, 64) для расчета диаграмм состояния двойных сплавов, составлены ур-ния 2-фазного, 3-фазного и 4-фазного равновесий в 3-компонентной системе. Разобраны решения ур-ний, соответствующие основным видам простейших диаграмм: а) при распаде р-ров без фазового перехода, б) при наличии однотипного фазового перехода у всех трех компонент и неограниченной растворимости в высоко- и низкотемпературной фазах, в) при возникновении диаграмм с эвтектич. линиями и точками. Дан вывод ур-ний, определяющих r-фазное равновесие n-компонентного сплава при произвольных r и n. Ур-ния написаны в явном виде для 2-фазного равновесия n-компонентного сплава с применением ранее использованных приближений для свободной энергии. Б. Пинес

66784. **Определение состава неидеальных однофазных трехкомпонентных систем при введении дополнительного условия. Ридль** (Oznaczenie składu niedoskonałych jednofazowych układów trójskładnikowych przez wprowadzenie dodatkowego warunku. Riedl Władysław), Roczn. chem., 1957, **31**, № 3, 983—988 (польск.; рез. русск., англ.)

Описан метод анализа однофазных неидеальных 3-компонентных систем, основанный на измерении кол-ва одного из компонентов, необходимого для изменения одного из свойств системы на определенную величину. Авторы поясняют метод на примере анализа 3-компонентной смеси исходя из т-р кипения. Резюме автора

66785. **О некоторых принципах и понятиях физико-химического анализа. Сторонкин А. В.**, Ж. физ. химии, 1958, **32**, № 4, 937—942

Дискуссионная статья. К РЖХим, 1958, 17019.

66786. **Теория кристаллизации в многокомпонентных системах. Сирота Н. Н.**, Сб. научн. тр. Моск. ин-т цветн. мет. и золота. Научно-техн. о-во цветн. металлургии, 1957, № 30, 299—341

Исследована начальная стадия образования 3-мерных и 2-мерных зародышей в многокомпонентных системах, когда средний состав исходной фазы остается практически неизменным. При расчете скорости образования 3-мерных зародышей вычислена вероятность флуктуационного возникновения новой фазы крит. размера, вероятность дальнейшего роста которой является наибольшей; процесс возникновения зародыша рассматривается как постепенный, обусловленный

последовательным присоединением атомов. Вероятность того, что произвольная группа атомов превратится в зародыш, записана в виде произведения: 1) вероятности флуктуации конц-ии от среднего состава до состава возникающей фазы, 2) относительной вероятности возникновения кристаллич. решетки новой фазы (из данного числа атомов) по отношению к вероятности образования кристаллич. решетки исходной фазы, 3) вероятности дальнейшего роста образовавшегося кристаллика. При расчете учитываются лишь «активированные» атомы, могущие перемещаться в решетке; в связи с этим введены «активные конц-ии» (конц-ии активированных атомов). Работа образования зародышей представлена в виде суммы объемного члена (разность свободных энергий исходной и возникающей фаз), членов, связанных с поверхностным натяжением и напряжениями, и слагаемого, зависящего от разности энтропий смешения исходной и возникающей фаз. Проведен приближенный расчет скорости изотермич. возникновения 3- и 2-мерных зародышей в зависимости от степени пересыщения, объемных изменений и от состава. Найдено, что: 1) максимум скорости превращения соответствует стехиометрич. составу возникающей фазы, 2) скорость превращения в значительной мере обусловливается величиной относительного переохлаждения, наибольшего для состава возникающей фазы, 3) если состав исходной фазы соответствует составу возникающей, то вероятность флуктуации конц-ии наибольшая, 4) скорость превращения минимальна вблизи эвтектоидного или эвтектич. состава, 5) по мере приближения к границам насыщения твердого р-ра или расплава скорость превращения падает до нуля. Проведено сравнение с экспериментом. Библ. 38 назв.

Д. Белащенко

66787. Растворимость азота в водороде ниже критической температуры водорода. Пти (Solubilité de l'azote dans d'hydrogène au-dessous de la température critique de l'hydrogène. Petit Pierre), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 8, 1171—1172 (франц.)

Измерено содержание азота в жидком водороде при шести т-рах от 20,2 до 32° K при давлениях (p) 35, 30, 25, 20, 15 и 12,5 *атм*; результаты приведены в виде таблицы и графиков. При $\sim 20°$ K растворимость одинакова ($2 \cdot 10^{-6}$) при всех p, при более высоких т-рах она увеличивается с p. Так, при 320° K и $p = 12,5$ *атм* растворимость равна $4 \cdot 10^{-6}$, при 35 *атм* $101 \cdot 10^{-6}$.

В. Урбах

66788. О валентности и размере атомов кремния, германия, мышьяка, сурьмы и висмута в сплавах. Паулинг, Паулинг (On the valence and atomic size of silicon, germanium, arsenic, antimony, and bismuth in alloys. Pauling Linus, Pauling Peter), Acta crystallogr., 1956, 9, № 2, 127—130 (англ.)

Проанализированы данные различных авторов о параметрах решетки твердых р-ров Si, Ge, As, Sb и Bi в Pb, Cu и других металлах со структурой типа $A1$. Показано, что указанные элементы ведут себя в твердых р-рах как металлы с валентностью, равной 2,5 для Si и 1,5 для Ge, As, Sb и Bi. Эти валентности соответствуют доле металлич. орбиты, приходящейся на один атом, равной 0,75, т. е. нормальной электронной конц-ии металлов.

Е. П.

66789. Исследование системы висмут — рубидий. Мингазин Т. А., Ылмы язгылар. Туркм. унив., Уч. зап. Туркм. ун-т, 1957, вып. 11, 231—239

Разработана спец. аппаратура, позволяющая брать микронавески (50—150 *мг*) расплавленного металлич. Rb в герметич. условиях, проводить термич. анализ в защитной атмосфере, отбирать пробы для рентгенографич. анализа и проводить измерение плотности малых кол-в сплавов. Построена ориентировочная диаграмма состояния Bi — Rb. Найдены эвтектики: со стороны Bi с т. пл. 250° и со стороны Rb $\sim 39°$. Установлено соединение Bi_2Rb с куб. решеткой, плавящееся при 650°, плотность которого равна 7,5 *г/см³*, а твердость превосходит твердость Bi.

Д. Агеева

66790. Система индий — селен. Брайс, Ньюман, Райт (The indium-selenium system. Brice J. C., Newman P. C., Wright H. C.), Brit. J. Appl. Phys., 1958, 9, № 3, 110—111 (англ.)

Описываются методика и результаты исследования электрич. свойств In_2Se_3, InSe и In_2Se. Соединения готовились сплавлением стехиометрич. кол-в исходных элементов в эвакуированных кварцевых пробирках. Все образцы имели поликристаллич. структуру. Подвижность и плотность электронов проводимости при комнатной т-ре определяли по результатам измерений Холл-эффекта. Построены кривые изменения уд. сопротивления в зависимости от т-ры. In_2Se_3 изучался дополнительно дифференциальным термич. и дилатотермич. методами. Установлено существование двух модификаций In_2Se_3, определены т-ры фазовых превращений. Изучались спектры поглощения данных соединений. Результаты исследования подтвердили предположение, что In_2Se_3 и InSe являются полупроводниками. Получить однородные образцы состава In_2Se авторам не удалось.

Н. Ивенская

66791. Исследование фазового состава сплавов железа с ванадием и железа с хромом. Захарова М. И., Игнатова И. А., Семенова Л. А., Хатанова Н. А., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 2, 274—281 (рез. англ.)

Рентгеновским и микроскопическим анализом изучены сплавы Fe-V и Fe-Cr, закаленные с т-р 1400—600°. Установлено, что в сплавах Fe с 28,5—74% V при понижении т-ры от 1400 до 600° происходят фазовые превращения $(\alpha + \beta) \rightarrow \alpha \rightarrow (\alpha + \sigma) \rightarrow \sigma$. Впервые найденная β-фаза имеет куб. гранецентр. решетку с постоянной a 4,12 А. β-Фаза найдена также и в сплавах Fe с 35—48% Cr.

Д. Агеева

66792. О растворимости карбида вольфрама в карбиде титана. Хиннюбер, Кинна (Über die Löslichkeit von Wolframkarbid in Titankarbid. Hinnüber J., Kinna W.), Techn. Mitt. Krupp, 1957, 15, № 7, 155—160 (нем.)

Исследована рентгенографически растворимость карбида вольфрама в карбиде титана и влияние малых добавок Co ($\leqslant 5\%$). Граница растворимости определялась по моменту появления на рентгенограммах линий WC или W_2C. В 1-й серии опытов прессовки спекались в течение 20 час. при 2000° в водороде. Полученные образцы выдерживались при исследуемой т-ре в течение 20 час. Во 2-й серии прессовки нагревались непосредственно до требуемой т-ры без предварительного спекания. Кривые предельной растворимости, полученные из двух серий опытов, согласуются лишь при т-рах $> 1800°$; при более низких т-рах диффузия настолько замедляется, что равновесие не может быть достигнуто ни в том, ни в другом случае. Некоторое ускорение процесса для сплавов 1-й серии при т-рах $> 1400°$ было достигнуто при предварительном истирании образцов в ступке до размера частиц 3—5 μ. Отмечена относительно высокая устойчивость сплавов состава TiC · WC, которая, возможно, связана с образованием сверхструктуры. Истирание не оказывает заметного влияния на образцы, не содержащие Co. Исследована растворимость WC в твердом р-ре TiC-TaC с 2—5 вес.% TaC. Добавка TaC снижает растворимость WC в согласии с литературными данными (Nowotny H. и др., Berg.- und Hüttenm. Mh., 1951, 96, 6—8). В данном случае измельчение образцов после предварительного спекания

заметно повышает скорость процесса даже при отсутствии Co. Добавка Co повышает растворимость WC в р-ре TiC-TaC. Обсуждаются причины возникновения неоднородностей в твердом р-ре. Д. Белащенко

66793. **Исследование системы титан — железо — углерод. Сообщение 3. Мураками, Кимура, Нисимура** (Murakami Yotaro, Kimura Hirozo, Nishimura Yoshio), Нихон киндзоку гаккайси, Nippon kinzoku gakkai-si, J. Japan. Inst. Metals, 1957, 21, № 12, 712—716 (японск.; рез. англ.)

По данным микроскопич. и рентгенографич. исследования и определения точек плавления построена диаграмма состояния системы Ti — Fe — C. Установлены 2 квазибинарные эвтектич. р-ции: жидкость $\rightleftarrows \delta + TiFe$ и жидкость $\rightleftarrows \delta + (Fe)_\alpha$. Система делится на 3 части: TiC — Fe — C, TiC — Fe — $TiFe_2$ и TiC — $TiFe_2$ — Ti. В области TiC — Fe — C происходят 3 нонвариантные р-ции: жидкость + $(Fe)_\alpha \rightleftarrows (TiC) + (Fe)_\gamma$ при 1320°, жидкость $\rightleftarrows (TiC) + (Fe)_\gamma$ + графит при ~1130° и $(Fe)_\gamma + (TiC) \rightleftarrows (Fe)_\alpha$ + графит. В области TiC — Fe — $TiFe_2$ идет тройная эвтектич. р-ция жидкость $\rightleftarrows TiFe_2 + (TiC) + (Fe)_\alpha$ при ~1340°. В области TiC — $TiFe_2$ — Ti идут 3 нонвариантные р-ции: жидкость + $(TiFe_2) \rightleftarrows (TiC) + (TiFe)$ при ~1300°, жидкость + $(TiC) \rightleftarrows (TiFe) + (Ti)_\beta$ при ~1300° и $(Ti)_\beta + (TiC) \rightleftarrows (Ti)_\alpha + (TiFe)$. Сообщение 2 см. РЖХим, 1958, 60177. Резюме авторов

66794. **Изучение диаграммы состояния тройной системы хром — вольфрам — молибден. I. Микроскопическое и рентгеноструктурное исследование сплавов. Грум-Гржимайло Н. В., Прокофьев Д. И.**, Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 5, 1220—1226

Микроскопическим и рентгеноструктурным анализами исследованы тройные сплавы системы Cr — Mo — W, соответствующие изотермич. сечениям при 1800, 1300 и 1000°, по всему концентрационному треугольнику системы. При 1800° Cr, W и Mo образуют непрерывные твердые р-ры с куб. объемноцентрированной решеткой, при понижении т-ры распадающиеся на 2 тройных твердых р-ра на основе Cr и W. При 1300 и 1000° в тройной системе наблюдаются области 2-фазных сплавов, которые начинаются от стороны двойной системы Cr — W и замыкаются внутри концентрационного треугольника. Тройные сплавы Mo-угла системы сохраняют однофазную структуру при всех т-рах. Определены границы 2-фазной области в тройной системе на двух изотермич. сечениях при 1300 и 1000°. А. Золотаревский

66795. **О квазибинарности системы: шестикомпонентный никелевый твердый раствор + карбид титана. Корнилов И. И., Пряхина Л. И., Ожимкова О. В., Снетков А. Я.**, Докл. АН СССР, 1958, 119, № 3, 501—503

Методами термич., металлографич. и рентгеновского анализов построена диаграмма состояния квазибинарной системы: 6-компонентный никелевый твердый р-р (ν_6) — TiC. Новых фаз в системе не обнаружено. Установлен эвтектич. характер кристаллизации сплавов с 3—8% TiC. Растворимость TiC в ν_6 при 1300° 1,9, при 1000° 0,15%. Д. Агеева

66796. **Фазовые равновесия при высоких температурах в системах с окислами, меняющими степень окисления. Муан** (Phase equilibria at high temperatures in oxide systems involving changes in oxidation states. Muan Arnulf), Amer. J. Sci., 1958, 256, № 3, 171—207 (англ.)

При описании фазовых равновесий в системах с окислами, меняющими степень окисления (напр., окислы железа с силикатами), весьма важным параметром является парц. давление кислорода в газовой фазе. В связи с этим устанавливаются новые критерии для получения путей равновесной кристаллизации при изучении систем указанного типа. Изменения в составах конденсированных фаз в течение кристаллизации описываются прямыми линиями, проведенными к кислородной вершине модели, представляющей систему. Для иллюстрации высказанных положений использованы системы Fe — O, FeO — Fe_2O_3 — SiO_2, MgO — FeO — Fe_2O_3 — SiO_2. По резюме автора

66797. **Изучение реакции между окисью цинка и борным ангидридом с использованием наблюдений люминесценции. Леонов Ю. С.**, Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 5, 1245—1253

Уточнена диаграмма состояния системы ZnO (I) — B_2O_3 (II). В системе образуются соединения $ZnO \cdot B_2O_3$ (III) (при плавлении диссоциирует, на кривой ликвидуса максимум отсутствует) и $3ZnO \cdot B_2O_3$ (IV) (плавится при 1080° с разложением). Имеется эвтектика при 33 мол.% **II**, т. пл. 960°. Сняты дебаеграммы и установлены характерные для соединений межплоскостные расстояния. В присутствии следов Mn **III** люминесцирует зеленым светом, после предварительного возбуждения (освещение лампой ПРК-4 без светофильтра) разгорается зеленое свечение при нагревании до 215—220° (термич. высвечивание). Свечение **IV** оранжевого цвета. Сняты кривые нагревания смесей **I**—**III** различного состава. Для выяснения сложного многостадийного характера взаимодействия **I** с **II** использованы наблюдения люминесценции. Независимо от состава исходной шихты при 15—20 мин. прокаливания образуется в небольшом кол-ве **IV**, который с **II** дает **III**. Исследованы р-ции образования **III** и **IV** из компонентов и **III** с избытком **I** с образованием **IV**. Добавки $MnCl_2$ и $MnSO_4$ в кол-ве 5—7 вес.% влияют на последовательность протекания р-ций. А. Золотаревский

66798. **Диффузия кальция в расплавленных шлаках. Сайто, Маруя** (Saito Tunezo, Maruya Kazuo), Нихон киндзоку гаккайси, Nippon kinzoku gakkai-si, J. Japan Inst. Metals, 1957, 21, № 12, 728—732 (японск.; рез. англ.)

Коэффициенты самодиффузии кальция в расплавленных шлаках (системы CaO — SiO_2, CaO — Al_2O_3, CaO — SiO_2 — Al_2O_3 и CaO — SiO_2 — Al_2O_3 — MgO), измеренные при 1350—1600°, имеют порядок 10^{-6}—10^{-7} *см² сек*$^{-1}$, энергии активации 40—70 *ккал/моль*. Результаты для тройных основных шлаков выражаются ф-лой $D(см^2\,сек^{-1}) = 7{,}9\exp(-2{,}87 \cdot 10^4/T)$, энергия активации равна 57 *ккал/моль*. Коэф. диффузии хорошо согласуются с значениями уд. электропроводности и коэф. вязкости. Обсуждено поведение Al_2O_3 и MgO в основных шлаках. Резюме авторов

66799. **Исследования силикатов. XVIII. Соединения щелочных металлов как стабилизаторы модификаций двукальциевого силиката, в частности β-Ca_2SiO_4. Функ, Тило** (Chemische Untersuchungen von Silicaten. XVIII. Alkaliverbindungen als Stabilisatoren für Dicalciumsilicatmodifikationen, insbesondere für das β-Ca_2SiO_4. Funk Herbert, Thilo Erich), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, 281, 1—2, 37—43 (нем.)

Большинство кислородных соединений щел. металлов (**I**) при нагреве в результате термич. диссоциации дает Na_2O или K_2O. Na_2O реагирует с Ca_2SiO_4 (**II**) с образованием $CaNa_2SiO_4$, растворимость которого в **II** равна 5 мол.%, и который препятствует β → γ-превращению при соотношении Na_2O : **II** > 1 : 1000. Галогениды **I** не оказывают стабилизирующего действия, только фториды растворяются в **II** с образованием нового типа решетки. В атмосфере CO_2 Na_2O в виде Na_2CO_3, образуя твердые р-ры, стабилизирует α'-модификацию. **Сообщение XVII см. РЖХим, 1956, 19951.**

Из резюме авторов

66800. Твердые растворы $UO_2 - PuO_2$. Малфород, Эллингер ($UO_2 - PuO_2$ solid solutions. Mulford Robert N. R., Ellinger F. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 2023 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование системы $UO_2 - PuO_2$. Образцы получены в результате соосаждения $Pu(OH)_4$ и $(NH_4)_2U_2O_7$ из р-ров солей $Pu(4+)$ и $U(6+)$ NH_4OH, и последующего нагревания в атмосфере H_2 при 1000° в течение 6—7 час. В системе обнаружен непрерывный ряд твердых р-ров. Параметр решетки *a* изменяется линейно (возможно, с небольшим отрицательным отклонением от линейности) в пределах 5,4700—5,3960А для составов 0—100 мол.% PuO_2 соответственно. Э. Гилинская

66801. Реакции пятиокисей металлов V группы со щелочными окислами и карбонатами. VII. Гетерогенные равновесия в системе из Na_2O или Na_2CO_3 с Nb_2O_5. Рейсман, Холцберг, Банкс (Reactions of the group VB pentoxides with alkali oxides and carbonates. VIII. Heterogeneous equilibria in the system Na_2O or $Na_2CO_3 - Nb_2O_5$. Reisman Arnold, Holtzberg Frederic, Banks Ephraim), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 37-42 (англ.)

Исследованы гетерог. равновесия в системе Na_2O или Na_2CO_3 с Nb_2O_5 методами дифференциально-термич. и рентгенофазового анализов и измерений плотности. Построена фазовая диаграмма системы. Установлено существование 4 соединений: $Na_2O \cdot 14Nb_2O_5$ (I), $Na_2O \cdot 4Nb_2O_5$ (II), $Na_2O \cdot Nb_2O_5$ (III) и $3Na_2O \cdot Nb_2O_5$ (IV). I и II плавятся инконгруэнтно при 1309 и 1277°, III и IV плавятся конгруэнтно при 1422 и 997° соответственно. Параметры решетки II (орторомбич.): *a* 12,39, *b* 36,98 и *c* 3,97 А, пикнометрич. плотность 4,622 *г/см³* при 25°. Найдены фазовые переходы III при 640, 562 и 354°; теплоты этих переходов $\sim$ 150, 50 и 75 *кал/моль*. Переход при 562° отчетливо наблюдался лишь после интенсивного прокаливания. IV и Na_2CO_3 сосуществуют в области 75—100 мол.% Na_2CO_3. Соединения $Na_2O : N_bO_5 = 5 : 1$ не обнаружено. При исследовании полиморфизма Na_2CO_3 найдены переходы при 485 и 355°, фазового перехода при $\sim$ 600° (Макаров С., Шульгина М. П., Бюл. АН СССР, 1940, 5, 691) не обнаружено. Приводятся данные порошковых рентгенограмм I, II, III, IV. Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 52918. И. Васильева

66802. Дифференциальный термический анализ некоторых минералов бора. Аллен (Differential thermal analysis of selected borate minerals. Allen Robert D. Geol. Surv. Bull., 1957, № 1036-K, III pp. 193—208, ill.) (англ.)

Запись кривых нагревания проводилась при помощи портативного прибора для дифференциального термич. анализа. Термограммы исследованных минералов (бакерит, бура, колеманит, джинорит, говлит, кернит, мейергофферит, прицеит, пробертит, сассолит, сирлезит, тинкалконит, улексит) характеризуются эндотермич. эффектом в интервале 50—650°. Предложен метод полуколич. фазового анализа смесей этих минералов с помощью термографии. С. Рубинчик

66803. Энергии решеток расплавленных смесей электролитов. Растоги, Рама-Варма (Lattice energies of molten mixtures of electrolytes. Rastogi R. P., Rama Varma K. T.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 9, 1165—1170 (англ.)

Исследованы фазовые равновесия эвтектич. систем KCl + KF, NaF + KF, NaF + NaCl, KCl + AgCl и KBr + + KF. Вычислены коэф. активности для этих систем; системы KCl + KF, KF + NaF и NaF + NaCl близки к идеальным. Система KCl + AgCl является регулярной. Даны таблицы параметров и энергий решеток расплавленных смесей. Значения энергий решеток сравниваются с соответствующими значениями, вычисленными независимым методом, основанным на знании энергий решеток чистых расплавленных электролитов и теплот образования образующихся смесей. Согласие данных, вычисленных этими двумя методами, для идеальных систем удовлетворительное. Рассмотрены ошибки и ограничения, связанные с применением указанной модели. Резюме авторов

66804. Сульфат-карбонатный обмен щелочных металлов в расплавах. Волкова Л. Ф., Изв. Сибирск. отд. АН СССР, 1958, № 3, 60—64

Показано, что в системах Li, Na ‖ SO_4, CO_3 (I); Li, K ‖ SO_4, CO_3 (II); Li, Rb ‖ SO_4, CO_3 (III); Na, K ‖ SO_4, CO_3 (IV); Na, K ‖ SO_4, CO_3 (V); K, Rb ‖ SO_4, CO_3 (VI) и построенных по аналогии системах Li, Cs ‖ SO_4, CO_3 (VII); Na, Cs ‖ SO_4, CO_3 (VIII); K, Cs ‖ SO_4, CO_3 (IX); Rb, Cs ‖ SO_4, CO_3 (X) наблюдается образование твердых р-ров, занимающих значительную часть общей поверхности кристаллизации. При р-циях обмена взаимодействие направляется в сторону соединения бо́льших атомов (ионов) с бо́льшими, меньших — с меньшими; таким образом выполняется правило Бекетова — Густавсона. В системах I, II, III образование сульфатных и карбонатных комплексов происходит только с участием Li, причем склонность к комплексообразованию растет по мере увеличения величин отношения сумм радиусов катионов и анионов ($\Sigma R_K : \Sigma R_A$). В рядах систем I—IV—VI—X, II—V—IX и III—VIII увеличение отношения $\Sigma R_K : \Sigma R_A$ вызывает упрощение диаграмм плавкости, в рядах же I—III—V—VII увеличение этой величины приводит к усложнению диаграмм; таким образом, положение металла в периодической системе и величина отношения $\Sigma R_K : \Sigma R_A$ влияет на характер диаграммы плавкости тройных взаимных систем. И. Соколова

66805. К исследованию гидратов типа $Mg_2SO_4 \cdot 7H_2O$ методами дифференциального термического анализа и термогравиметрии. Фрюшер, Мишель (Contribution à l'étude des sulfates heptahydratés de la série magnésienne par l'analyse thermique différentielle et la méthode thermopondérale. Fruchart Robert, m-me, Michel André), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 8, 1222—1224 (франц.)

Проведены дифференциальный термич. и термогравиметрич. анализы $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и $Ni_2SO_4 \cdot 7H_2O$. У $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ найдены следующие точки переходов (в скобках т-ры в °C): образование гексагидрата (60), аллотропич. превращение и плавление (90), образование пентагидрата (103), тригидрата (108), дигидрата (127), моногидрата (149), безводн. сульфата (>285) и MgO (> 1100). У $Ni_2SO_4 \cdot 7H_2O$ (в скобках т-ра в °C) найдены: образование гексагидрата (50), аллотропич. превращение (62), плавление (72), образование тетрагидрата (104), дигидрата (117), моногидрата (132), безводн. сульфата (331) и NiO (730). Д. Агеева

66806. Критические замечания о статьях С. И. Кузнецова. Ляпунов А. Н., Цветн. металлы, 1957, № 7, 52—56

Автор замечаний указывает, что приводимые С. И. Кузнецовым опытные данные (РЖХим, 1958, 1958; 56688) о декомпозиции алюминатных р-ров с крупными затравочными частицами противоречат результатам Маричича и Видана (РЖХим 1957, 25983). Б. Лепинских

66807. О статье А. Н. Ляпунова «Критические замечания о статьях С. И. Кузнецова». Кузнецов С. И., Цветн. металлы, 1958, № 3, 61—65

Экспериментальная проверка данных Маричича и Видана (см. пред. реф.) подтверждает прежние выводы автора.

66808. Определение растворимости двуокиси углерода в водных растворах сульфата натрия и его

смесях с серной кислотой методом изотопного разведения. Щенникова М. К., Девятых Г. Г., Коршунов И. А., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 7, 1080—1084

В продолжение опубликованной ранее работы (РЖХим, 1958, 17033) методом изотопного разведения с применением радиоактивного изотопа углерода C^{14} определена растворимость CO_2 в водн. р-рах Na_2SO_4 с конц-ями 0,4—2,6 н. в интервале 25—65° и в р-рах Na_2SO_4 в смеси с H_2SO_4. Показано, что при всех исследованных значениях т-ры растворимость CO_2 в водн. р-рах Na_2SO_4 описывается ур-нием Сеченова. Определена дифференциальная теплота растворения CO_2 в 0,4, 2,05 и 3,36 н. р-рах Na_2SO_4, равная соответственно 5800, 5900 и 5800 *кал/моль*. М. Сурова

66809. **Низшие гидраты сернокислого натрия. Зильбер** (Les hydrates secondaires du sulfate de sodium. Silber Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 3, 384—389 (франц.)

Доказывается существование низших гидратов сернокислого натрия, полученных при исследовании метастабильных равновесий тройной системы Na_2SO_4—$NaCl$—H_2O при 20°. Обнаружены следующие новые гидраты: $Na_2SO_4 \cdot 6H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 4H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 3H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 2H_2O$. Вероятно существование еще двух гидратов: $Na_2SO_4 \cdot 5H_2O$ и $Na_2SO_4 \cdot H_2O$. Описывается методика проведения опытов и анализов полученных гидратов. Т. Шашкина

66810. **Растворимость и состав твердых фаз в системе K_2SO_4—Na_2SO_4—H_2O при 75°. Андронова Н. П.,** Тр. Ярославск. с.-х. ин-та, 1957, **4**, 291—303

Равновесия в системе K_2SO_4 (I) — Na_2SO_4 (II) — H_2O при 75° изучались: а) путем добавления к пересыщенному относительно I р-ру твердого II до насыщения и б) изотермич. испарением р-ра, насыщенного относительно глазерита $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ (III). Полученная изотерма растворимости имеет 3 ветви, отвечающие кристаллизации I, II и III, причем последний представлен фазой переменного состава, область существования которой определяется соотношением $2{,}48 \leqslant I : II \leqslant 3{,}73$. Для узловой точки совместной кристаллизации твердых фаз I + III аналитически определен состав жидкой фазы (в %): I 16,60, II 5,39, H_2O 78,01, что согласуется с данными, полученными ранее (Cornec E., Krombach H., Ann. chimie, 1929, **12**, 207). Микроскопич. и термографич. исследование фаз переменного состава показало, что фазы, содержащие II в избыточном по сравнению с чистым III кол-ве, являются твердыми р-рами II и III. Максим. содержание II в таких твердых р-рах должно отвечать т-ре 30,9°, а не 60°, как указано в литературе (Макаров С. З., Дружинин И. Г., Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1937, **6**, 1308). Рентгенограммы твердых фаз глазеритового типа указывают на структуру III. И. Соколова

66811. **Растворимость хромата таллия. Коренман И. М., Ганина В. Г., Лебедева Н. П.,** Ж. неорганич. химии, 1958, **3**, № 5, 1265—1267

Определена при 20° растворимость хромата таллия (I) в воде, водн. 0,1—1 н. р-рах NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, KNO_3, K_2SO_4, водн. 0,001—0,1 *М* р-рах трилона Б (II) и в аммиачном буферном р-ре, содержащем II. Присутствие в р-рах II значительно увеличивает растворимость I. Растворимость I в воде при 20° равна 0,042 ± ± 0,001 *г/л*. Произведение растворимости I равно $2{,}0 \cdot 10^{-12}$. А. Золотаревский

66812. **Растворимость костного минерала. II. Осаждение фосфата кальция из почти нейтральных растворов. Стрейтс, Ньюман, Левинскас** (The solubility of bone mineral. II. Precipitation of near neutral solutions of calcium and phosphate. Strates Basil S., Neuman W. F., Levinskas George J.), Phys. Chem., 1957, **61**, № 3, 279—282 (англ.)

Определена константа произведения растворимости $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (I) в почти нейтр. р-ре при 25; $K_{sp} = (2{,}7 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-7}$. Степень перенасыщения, при которой начинается спонтанное осаждение, зависит от т-ры и pH среды. Выпадающая твердая фаза быстро гидролизуется, так как pH р-ра сильно падает, несмотря на наличие буфера. Во всех случаях, независимо от pH, в начальный момент отношение Ca : P = 1. При pH 6,2 Ca : P остается постоянным и образуются заметные кристаллы. В более щел. среде Ca : P быстро возрастает до 1,66. Анализ имеющихся в литературе и полученных данных показывает, что нормальная сыворотка ненасыщена I, но становится пересыщенной, если имеется твердая фаза, так как в этом случае равновесие определяется гидроксиапатитом. Фибрин и желатина не влияют на спонтанное осаждение I. Коллаген и гидроксиапатит ускоряют отделение твердой фазы. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 21957. А. Попов

66813. **Определение границ поля $CaCO_3$ в системе CaO—Al_2O_3—Na_2O—CO_2—H_2O статическим методом. Мазель В. А.,** Тр. Всес. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 39, 19—23

Предлагается ускоренный метод изучения равновесных состояний между р-ром и твердой фазой (ТФ). Вместо обычно применяющегося метода, названного динамическим, где происходит длительное перемешивание р-ра с ТФ, испытуемый р-р приводится в соприкосновение с различными ТФ, вероятными в данной системе. ТФ, в присутствии которой р-р не изменяет своего состава, является равновесной для данного р-ра. Новым методом, названным статическим, определены границы области существования $CaCO_3$ в системе CaO—Al_2O_3—Na_2O—CO_2—H_2O при т-рах 205, 180, 95 и 70°. Выяснено, что поле $CaCO_3$ суживается при повышении т-ры и граничит с полем $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3$ и полем гидрокальциевого алюмината. К. Кранчевич

66814. **Влияние цитрата на образование осадка сернокислого бария. Миура, Нагаканэ** (Effects of citrate on the formation of barium sulfate precipitate. Miura Masaji, Nagakane Tomoya), J. Sci. Hiroshima Univ., 1957, **A21**, № 1, 45—49 (англ.)

Нефелометрически определена скорость образования и электронномикроскопически изучены размеры и форма частиц $BaSO_4$, получающихся при смешении р-ров $BaCl_2$ (I) и K_2SO_4 (II) в присутствии различных кол-в $K_3C_6H_5O_7$ (III). Найдено, что III замедляет процесс кристаллизации и способствует получению более мелких частиц. При одинаковой добавке III (7 *мл* $6{,}5 \cdot 10^{-2}$ *М* р-ра III на 19 *мл* $5{,}2 \cdot 10^{-2}$ *М* р-ра II и 1 *мл* $6{,}2 \cdot 10^{-2}$ *М* р-ра I) более крупные сферич. частицы образуются при смешении II с I, уже содержащим III. Наоборот, при смешении I с заранее приготовленной смесью II и III образуются более мелкие эллипсоидальные частицы. М. Баранаев

66815. **Исследование ацетатов кальция. Вальтер-Леви, Перье** (Contribution à l'étude des acétates de calicium. Walter-Lévy Léone, Perrier Jacqueline), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 10, 1553—1556 (франц.)

Изучена система CaO—$(CH_3CO)_2O$—H_2O при 25°. Твердые фазы изучались рентгенографически и методом остатка. Равновесие устанавливалось за период от 1 месяца до 1 года. Кроме ранее известных фаз: $CH_3(COO)_2Ca \cdot H_2O$; $CH_3(COO)_2Ca \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$; CH_3-$(COO)_2Ca \cdot CH_3COOH$, установлена новая фаза: $3(CH_3COO)_2Ca \cdot 2CH_3COOH$. Приводятся постоянные решеток указанных выше соединений и интенсивности полос поглощения. Е. Кремлева

66816. **Система нитрат лития — этанол — вода и образующие ее двойные системы. Кемпбелл, Бей-**

ли (The system lithium nitrate-ethanol-water and its component binary systems. Campbell A. N., Bailey R. A.), Canad. J. Chem., 1958, **36**, № 3, 518—536 (англ.)

Методом термич. анализа и рентгенографически исследованы система $LiNO_3$ (I) — C_2H_5OH (II) — H_2O (III) и бинарные системы I—II, I—III и II—III. Предположение авторов о существовании спиртового сольвата I, аналогичного гидрату $LiNO_3 \cdot 3H_2O$, не оправдалось. Получены данные по растворимости I в смесях II—III. На основании данных термич. анализа построена в схематич. виде диаграмма плавкости тройной системы. Авторы указывают на возможность существования тройного соединения $LiNO_3 \cdot 2C_2H_5OH \cdot H_2O$, плавящегося инконгруэнтно. Область высоких конц-ий II осталась неисследованной ввиду трудностей эксперимента, высокой вязкости и больших переохлаждений. Рассмотрены литературные данные о структуре абс. спирта и спирта, содержащего воду.
Н. Домбровская

66817. **Равновесия в системе вода — этиловый спирт — фтористый калий при 25°. Жданов А. К., Адылов А.**, Узб. химия ж., Узб. хим. ж., 1958, № 1, 35—40 (рез. узб.)

Фазовые равновесия в системе вода — этиловый спирт — фтористый калий при 25° изучены для выяснения высаливающего действия KF на водно-спирт. р-ры. Установлено образование соединения $KF \cdot 2H_2O$. Сравнением полученной диаграммы состояния с аналогичными для систем вода — спирт — соль показано, что величина области расслаивания и высаливающее действие третьего компонента (соли) убывает в ряду KF, NH_4F, K_2CO_3, $(NH_4)_2SO_4$, Na_2CO_3, $MgSO_4$, Na_2SO_4. Безводн. KF можно применять для получения крепкого (97%) спирта из разб. (40%) водно-спирт. р-ров путем обработки р-ра солью до насыщения и однократной перегонки спирт. слоя.
И. Соколова

66818. **Исследования диффузии водяных паров в высококипящих жидкостях. Гросс** (Untersuchungen der Diffusion von Wasserdampf in hochsiedenden Flüssigkeiten. Gross Franz), Z. angew. Phys., 1957, 9, № 12, 606—612 (нем.)

66819. **Взаимная диффузия в неидеальных бинарных жидких смесях. Андерсон, Холл, Бабб** (Mutual diffusion in non-ideal binary liquid mixtures. Anderson D. K., Hall J. R., Babb A. L.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 4, 404—409 (англ.)

С помощью диффузиометра, описанного ранее (РЖХим, 1958, 53546), измерена взаимная диффузия во всей области конц-ий в р-рах ацетон (I) — бензол (II) (25,15°), I — $CHCl_3$ (25,15 и 39,95°), I — CCl_4 (25,15°), C_2H_5OH — II (25,15 и 39,98°) и CH_3OH — II (39,95°). Все системы, за исключением I — $CHCl_3$, дают минимумы на кривых коэф. диффузии (*D*) — мол. доля. С использованием литературных данных вычислены для систем кривые $D\eta/(d\ln a_1/d\ln N_1)$, где η — вязкость р-ра, a_1 — активность одного из компонентов, N_1 — мол. доля этого компонента. Для систем C_2H_5OH — II и CH_3OH — II вычислены энергии активации диффузии $E_D = -R[d\ln D/d(1/T)] = E_0 + {}^1/_2RT$ и вязкого течения $R[d\ln\eta/d(1/T)] = E_0 - {}^1/_2RT$, где E_0 — энергия активации при 0° К, как это следует из теории Эйринга (Eyring H., J. Chem. Phys., 1936, **4**, 283). Результаты показывают, что эти зависимости не соблюдаются.
А. Золотаревский

66820. **Физико-химический анализ двойных систем, образованных фенолом с уксусной кислотой и ее хлорпроизводными. Боховкин И. М., Веселкова Е. Г.**, Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 3, 819—823

У бинарных систем, образованных C_6H_5OH (I) с CH_3COOH (II), $CH_2ClCOOH$ (III) и CCl_3COOH (IV), измерены при 50, 70 и 90° поверхностное натяжение (σ), плотность (*d*) и вязкость (η) описанным ранее (РЖХим, 1957, 44033) методом. Исследованные свойства систем I—II и I—III не указывают на наличие соединений в расплавленной среде. В системе I—IV характер изотерм η и σ, а также полученная ранее (Карпачев С., Стромберг В., Ж. общ. химии, 1935, 5, 625) диаграмма плавкости, дают указания на существование соединения $C_6H_5OH \cdot CCl_3COOH$.
С. Бык

66821. **Физико-химическое исследование взаимодействия ацетона с уксусной кислотой и ее хлорпроизводными. Боховкин И. М.**, Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 4, 862—867

Получены изотермы плотности *d*, вязкости η и поверхностного натяжения σ двойных органич. систем: ацетон — уксусная к-та (I) в жидкой фазе при т-рах 0, 20, 30°; CH_3COCH_3 — монохлоруксусная к-та (II) при 20, 30, 40°; CH_3COCH_3 — трихлоруксусная к-та (III) при 30, 40, 50°. В системе I S-образная форма изотерм η, сглаживающаяся с повышением т-ры, и выпуклые к оси состава изотермы σ свидетельствуют об образовании в жидкой фазе соединения $2CH_3COOH \cdot CH_3COCH_3$. В системе II по аналогии с ранее изученной системой карбамид — $CH_2ClCOOH$ (РЖХим, 1954, 10277; 1956, 74381; 1957, 18536, 40629) предполагается образование соединений $CH_2ClCOOH \cdot CH_3COCH_3$ и $2CH_2ClCOOH \cdot CH_3COCH_3$. В системе III выпуклости и вогнутости к оси состава изотерм *d*, η и σ доказывают существование соединения $CCl_3COOH \cdot CH_3COCH_3$. На основании сопоставлений диаграмм состав — свойство систем I, II, III сделано заключение, что прочность соединений, образующихся в жидкой фазе, возрастает по мере замещения водорода хлором в радикале CH_3COOH. Из соединений, образующихся в системах карбамид-, ацетамид-, ацетон-уксусная к-та и ее хлорпроизводные (РЖХим, 1957, 14710, 33938, 44033, 53944), наиболее устойчивыми являются те, которые содержат ацетамид, благодаря его высокой диэлектрич. постоянной. Характер взаимодействия компонентов в изученных системах автор объясняет наличием водородной связи.
И. Соколова

66822. **Исследование взаимодействия дифениламина с органическими кислотами методами физико-химического анализа. Цветкова Н. К., Дионисьев Д. Е.**, Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 4, 868—872

С целью изучения взаимодействия аминов с органич. к-тами методом плавкости изучены системы дифениламин (I) — монохлоруксусная к-та (II), I — *n*-нитробензойная к-та (III), I — салициловая к-та (IV), I — янтарная к-та (V) и I — адипиновая к-та (VI). Системы I—II, I—III, I—IV, I—VI эвтектич. типа. На кривой плавкости I—V имеется максимум, отвечающий соединению $(C_6H_5)_2NH \cdot C_4H_6O_4$, т. пл. 177,5°, и 2 эвтектики при 172° и 33,4 мол. % I и 52° и 99,5 мол.% I. В системе I — трихлоруксусная к-та (VII), исследованной методами плавкости, вязкости η, электропроводности χ и плотности, в твердой фазе обнаружено соединение $(C_6H_5)_2NH \cdot CCl_3COOH$, т. пл. 112,5°, образующее с компонентами эвтектики при 50,5° и 97 мол.% I и 25° и 15 мол.% I. На изотермах η и χ в системе I—VII имеется максимум при 25—30 мол.% I, однако по положению его нельзя судить о составе образующегося в жидкой фазе соединения. Из полученных данных следует, что введение в молекулу анилина еще одного бензольного кольца снижает его хим. активность при взаимодействии с органич. к-тами. Введение 3 атомов хлора в молекулу уксусной к-ты резко усиливает ее кислотный характер и, в отличие от CH_3COOH и II, VII образует с I устойчивое хим. соединение.
Л. Резницкий

66823. **Некоторые физические свойства системы 2-этоксиэтанол — бутилацетат. Миллер** (Some physical properties of the system 2-ethoxyethanolbutyl

acetate. Miller K. J.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 4, 512 (англ.)

У бинарной системы 2-этоксиэтанол — бутилацетат измерены при 25° плотность, показатель преломления и вязкость. Измерения проводились по методикам, описанным ранее (РЖХим, 1958, 13780). В приборе Отмера при $p = 760$ *мм* рт. ст. исследовано равновесие жидкость — пар и построена диаграмма т-ра кипения — состав. Найден азеотроп с т. кип. 125,7°, содержащий ~ 16 мол.% 2-этоксиэтанола. С. Бык

66824. **Растворимость жидкого пентаэритриттетраперфторбутирата в жидких хлороформе, четыреххлористом углероде и октаметилциклотетрасилоксане. Синода, Хилдебранд** (Liquid-liquid solubility of pentaerythritol tetraperfluorobutyrate with chloroform, carbon tetrachloride and octamethylcyclotetrasiloxane. Shinoda Kozo, Hildebrand J. H.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 4, 481—483 (англ.)

Определена растворимость жидкого $(C_3F_7COOCH_2)_4C$ (I) в $CHCl_3$ (II), CCl_4 (III) и $(CH_3)_8Si_4O_4$ (IV) с целью выяснения влияния большого различия величин мольных объемов (v) смешиваемых компонентов на термодинамич. свойства р-ров. Величины v (*мл*) при 25° равны для I 542, II 81, II 97, IV 312. Кривые т-ра — мол. доля (x) I отличаются крайней несимметричностью у систем I—II и I—III. Крит. т-ры и составы (в мол. долях I) составляют соответственно для I в II 43,5°; 7,3; в III 72,1°; 9,1; в IV 123,5°; 30,7. Эксперим. данные находятся в согласии с ур-ниями $x_2 = [(v_1^2 + v_2^2 - v_1v_2)^{1/2} - v_2]/(v_1 - v_2)$ и $x_2/x_1 = (v_1/v_2)^{4/3}$. Результаты показывают, что большие различия в значениях v не приводят к значительному увеличению энтропии смешения в случае компактных молекул, когда отсутствуют факторы, зависящие от различия конфигурации. А. Золотаревский

66825. **Исследование непрерывных переходов стабильного расслаивания в метастабильное. Крупаткин И. Л.,** Ж. общ. химии, 1958, 28, № 3, 823—830

Рассмотрены 4 типа непрерывных взаимных переходов метастабильного и стабильного расслаивания двойных систем в тройных системах. Для эксперим. осуществления 4-го типа указанных переходов — через седловинную точку — исследованы тройные системы салициловая к-та (I) — фенол (II) — вода (III) и антраниловая к-та — I—III. Исследование по расслаиванию велось визуально-политермич. методом Шредера и методом внутренней затравки (РЖХим, 1957, 65678). В изученной по плавкости двойной системе I—II хим. взаимодействия между компонентами не обнаружено. В случаях обеих тройных систем объем расслаиваемости тройной системы связывает плоскости расслаиваемости двух двойных водных систем и имеет седловинную точку. Выяснены причины возникновения данного типа диаграмм тройных систем (образование комплекса в преобладающей двойной системе и его распад в III при повышении т-ры). Показано, что в обеих изученных тройных системах действительно осуществляется непрерывный переход от метастабильного к стабильному расслаиванию двойных систем через седловинную точку. Д. Белащенко

См. также: Фазовые переходы 66622, 66624, 67711—67715. Термохимия 66842, 68188. Термодинамика: р-ров 66928, 66929. Ур-ния состояния 66711, 66712. Равновесия 66866, 68228, 68295, 68307. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 66620, 66621, 66970, 67802, 67807, 68175; неорганич. 66935, 66938, 66946, 67056, 67074, 67077, 67108, 67726, 68189; органич. 66627, 66934, 66937, 67739, 67741. Приборы и методы 67781, 67782, 67791

КИНЕТИКА
ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

66826. **Определение отношения констант скоростей в трехстадийных последовательно-конкурирующих реакциях второго порядка. Сверблн** (Determination of the rate constant ratios in three-step competitive consecutive second-order reactions. Svirbely W. J.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 380 (англ.)

Показано, что отношение констант скоростей р-ций $A + B \xrightarrow{k_1} C + E$, $A + C \xrightarrow{k_2} D + E$, $A + D \xrightarrow{k_3} F + E$ может быть определено по изменению отношения конц-ий двух реагирующих в-в. Е. Никитин

66827. **Кинетика распределения продуктов в бимолекулярных одновременно-последовательных реакциях. Голд** (Kinetics of: yield distribution in bimolecular simultaneous-consecutive reactions. Gold Louis), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 362—363 (англ.)

Найдено распределение продуктов при замещении в одновременно-последовательных р-циях. Примером является последовательное и одновременное замещение бензола с образованием полизамещенных производных. Е. Никитин

66828. **Селективность в химических реакциях. Уотерман, Уибер** (Selectivity in chemical reactions. Waterman H. I., Weber A. B. R.), J. Inst. Petrol., 1957, 43, № 408, 315—322 (англ.)

Предложены эмпирич. двухпараметрич. функции для описания зависимости выхода желаемого продукта от выхода побочного продукта в системах, в которых одновременно протекает 2 процесса. Для случая, когда р-ция идет по схеме $A \to B \to C$ или $A \to B$, $A \to C$ (B — желаемые продукты), функция имеет вид $y = x(1-x)/(a + bx)$, где $y = [B]/[B]_0$, $x = [C]/[C]_0$, a, b — параметры. Для случая, когда процесс идет по схеме $A \to B$, $C \to D$, предложена функция $y = x + x(1-x)/(a + bx)$, где $y = [A]/[A]_0$, $x = [C]/[C]_0$. Функции предлагается изображать графически на треугольных диаграммах, считая систему трехкомпонентной или, во 2-м случае, псевдотрехкомпонентной (B и D — один компонент). Показана применимость предложенных функций на примере селективного гидрирования хлопкового, соевого и льняного масел, неселективного гидрирования льняного масла, хлорирования бензола и CH_4, гидроизомеризации *н*-гексана, *н*-октана и парафинового воска, окисления парафинового воска, изомеризации метилолеата и гидрообработки сланцевого бензина. Д. Кнорре

66829. **Броуновское движение и химическая кинетика. Цванциг** (Brownian motion and chemical kinetics. Zwanzig Robert W.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 365—366 (англ.)

Кинетическое ур-ние Монтрала и Шулера (РЖХим, 1957, 63071) для гармонич. осциллятора в тепловом резервуаре переписаны в формализме матрицы плотности. Матрица плотности в представлении Вигнера удовлетворяет ур-нию Лиувилля с диссипативными членами. Показано, что эта диссипативная часть не совпадает с аналогичным выражением для случая классич. осциллятора, подверженного броуновскому движению. Е. Никитин

66830. **Общая теория реакций, определяемых диффузией, и ее приложение к тушению флуоресценции. Веллер** (Eine verallgemeinerte Theorie diffusionsbestimmter Reaktionen und ihre Anwendung auf die Fluoreszenzlöschung. Weller Albert), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 13, № 5-6, 335—352 (нем.)

Развивается общая теория р-ций, скорость которых определяется диффузией. Для сферически симметричных молекул получено решение диффузионного ур-ния для столкновения двух частиц с экранированным кулоновским взаимодействием. Обсуждается упрощенный вид общего выражения и его различные частные формы. Полученные результаты применимы, в частности, для описания кинетики тушения флуоресценции. Е. Никитин

66831. Влияние диффузии на эффективность реакций. Растоги, Пандия (Effect of diffusion on reaction efficiencies. Rastogi R. P., Pandya T. P.), J. Scient. and Industr. Res., 1958, **BC17**, № 1, B5—B11 (англ.)

Проинтегрированы кинетич. ур-ния р-ций $A \rightleftarrows nC$; $A + B \rightleftarrows nC$; $nB \leftarrow A \rightarrow nC$; $nC \leftarrow AB \rightarrow nD$ в потоке и статич. условиях. При пренебрежении диффузией выход р-ций в потоке и статич. системе одинаков при равных временах контакта; при быстрой диффузии выход р-ций в статич. системах больше, чем в потоке. Е. Никитин

66832. Изменение знака заряда при ионно-молекулярных столкновениях. Мелтон (Charge permutation by ion-molecule collision. Melton C. E.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 359—360 (англ.)

Измерены сечения р-ций при столкновениях $HCOOH^+ + Kr$ (1) и $HCOO^- + He$ (2), сопровождающихся распадом иона муравьиной к-ты и появлением соответственно одного отрицательного или одного положительного иона (O^-, OH^-, $COOH^-$ для процесса (1) и HCO^+, COO^+, CO^+, $HCOO^+$ для процесса (2)). Линейная зависимость выхода новых ионов от давления показывает, что новые ионы возникают в результате одного столкновения. Е. Никитин

66833. Новый метод определения констант скоростей элементарных реакций атомов и радикалов. Авраменко Л. И., Колесникова Р. В., Постников Л. М., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 3, 277—284

Предложен новый метод определения абс. значений констант скоростей элементарных р-ций атомов и радикалов с молекулами в газовой фазе. В качестве примера авторы рассматривают беспламенную р-цию в струе атомов O с молекулами горючего. Возможность применения метода обсуждается также на примере р-ции радикала CH_3, полученного термич. диссоциацией ацетона, с молекулой O_2. В. Скурат

66834. Ротационная температура гидроксила и азота и условия их возбуждения в высокочастотных разрядах в широком диапазоне давления. Хохлов М. З., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 4, 438—447

Проведено измерение т-ры двухэлектродного и факельного высокочастотных разрядов в воздухе в интервале давл. 5—760 *мм* рт. ст. по полосам 3064 A гидроксила и 3371 A азота. Показано, что плазма канала разряда неизотермична; совпадение ротационной т-ры гидроксила с т-рой нейтр. газа при повышенных давлениях связано с преобладающей ролью термич. диссоциации воды в процессе образования гидроксила. При пониженных давлениях (ниже 100 и 66 *мм* рт ст. для факельного и двухэлектродного разрядов соответственно), где эффективность этого процесса пренебрежимо мала, ротационная т-ра гидроксила значительно превосходит т-ру нейтр. газа. Резюме автора

66835. Послесвечение воздуха и кинетика некоторых реакций атомного кислорода. Кауфман (Air afterglow and kinetics of some reactions of atomic oxygen. Kaufman Frederick), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 352—353 (англ.)

Для изучения р-ций атомного O использовано послесвечение воздуха, подвергшегося микроволновому разряду. Разряд создавался магнетроном (3000 *мг*, 800 *вт*). Р-ции изучались при давл. 0,2—1,6 *мм* рт. ст. и линейных скоростях струи 1—12 *м/сек*. Конц-ия атомов O определялась по кол-ву вводимого в сосуд NO_2, необходимого для полного гашения свечения в результате быстрой р-ции $O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$; $k \simeq 10^{11}$ *см*^{3}/*моль сек* согласуется с прежними данными. Конц-ия атомов O при разряде в воздухе достигает 12—20%. Добавка чистой NO и в смеси с Ar, N_2, CO, H_2, N_2O не изменяет интенсивности свечения, что подтверждает бимолекулярность процесса, который создает свечение $O + NO \rightarrow NO_2$. Интенсивность свечения $I_0 = k^*$ (O) (NO) ($k^* = 1{,}5 \cdot 10^7$ *см*^{3}/*моль сек* для λ 5500 A). Определены константы скоростей элементарных р-ций при 23°: $O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$ ($4 \cdot 10^{14}$ *см*^{6}/*моль сек*) $O + NO + M \rightarrow NO_2 + M$ ($2 \cdot 10^{16}$ *см*^{6}/*моль сек* для M—Ar, N_2 и 4—$5 \cdot 10^{16}$ *см*^{6}*моль*$^{-2}$ *сек*$^{-1}$ для M—CO_2, N_2O. Для р-ции атомов O с Cl_2 и C_2H_4 суммарные константы скорости равны $5 \cdot 10^{10}$ *см*^{3}/*моль сек*. Коэф. поверхностной рекомбинации атомов O равен $2 \cdot 10^{-5}$. А. Гагарина

66836. Кинетика термического разложения хлората фтора. Гатти, Сикр, Шумахер (Die Kinetik des thermischen Zerfalls von Perchlorylfluorid. Gatti R., Sicre J. E., Schumacher H. J.), Angew. Chem., 1957, 69, № 20, 638 (нем.)

Термический распад $FClO_3$ исследован при 470—550° и давл. 5—1000 *мм* рт. ст. в пирексовых и кварцевых сосудах. Р-ция мономолекулярна и протекает полностью гомогенно в кварцевых и частично гетерогенно в пирексовых сосудах. Энергия активации равна $55{,}5 \pm 3$ *ккал/моль*. В. Пикаева

66837. Взрывное окисление пентаборана. Бейден, Бауэр, Уайберли (The explosive oxidation of pentaborane. Baden Harry C., Bauer Walter H., Wiberley Stephen E.), J. Phys. Chem., 1958, **62**, № 3, 331—334 (англ.)

Методом раздельного впуска компонентов до заданного давления в пирексовые сосуды различных диаметров исследовались пределы воспламенения смесей пентаборана B_5H_9 с O_2 при т-рах $> 15°$. Отложение продуктов р-ции на стенках сдвигает пределы к более высоким давлениям, улучшает воспроизводимость опытов и увеличивает зависимость пределов от диаметра сосуда. При добавке к B_5H_9 1 об.% $Fe(CO)_5$ воспламенение исчезает при значительно более высоких давлениях и максим. диаметре сосуда 6,4 *см*. При 0,1% $Fe(CO)_5$ наблюдаются 2 предела воспламенения — нижний ~ 5 *мм* рт. ст., почти не зависящий от т-ры, и верхний, возрастающий с т-рой до 80° медленно, а при $> 85°$ — очень быстро. Опыты подтверждают точку зрения Прайса (Price F. P., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 2141) о цепном разветвленном механизме окисления B_5H_9. Отложение продуктов р-ции на стенках сосуда повышает эффективность обрыва цепей. А. Соколик

66838. Разложение закиси азота, катализированное хлором, и роль гипогалоидного радикала. Бенсон, Басс (Halogen-catalyzed decomposition of N_2O and the role of the hypohalite radical. Benson Sidney W., Buss Jerry H.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1382—1384 (англ.)

Анализируется радикальный механизм (РЖХим, 1956, 64488), предложенный для р-ции разложения N_2O в присутствии хлора: $Cl_2 + M \rightleftarrows 2Cl + M$ (1); $Cl + N_2O \rightarrow ClO + N_2$ (3); $2ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$ (4). Показано, что для радикального механизма должно выполняться условие $k_3(Cl)(N_2O) \ll k_1(Cl_2)(M)$, что противоречит опытным данным. Предложена цепная схема с участием гипогалоидного радикала, в которой атом Cl регенерируется в р-циях: $2ClO \rightarrow ClOO + Cl$; $ClO + N_2O \rightarrow N_2 + ClOO$; $ClOO + M \rightarrow Cl + O_2 + M$. Термодинамич. функции для ClOO: $\Delta H_f{}^0 = 21 \pm 2$ *ккал*,

$S_f^0 = 61$ энтр. ед., энергия диссоциации D(Cl—OO) = $= 8 \pm 2$ *ккал/моль*. Энергия активации р-ции $Cl_2 + O_2 \to ClOO + Cl$ должна быть на 8 *ккал/моль* меньше, чем энергия диссоциации молекулы Cl_2 на атомы; этим объясняются каталитич. свойства O_2 в р-циях хлорирования. Предполагается, что эффективность O_2 в р-ции рекомбинации атомов Cl вызвана также образованием гипогалоидного радикала: $Cl + O_2 + M \to ClOO + M$. А. Гагарина

66839. **Механизм термической реакции между хлором и озоном. Шумахер** (Der Mechanismus der thermischen Reaktion zwischen Chlor und Ozon. Schumacher Hans Joachim), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 13, № 5-6, 353—367 (нем.)

Термическая р-ция между Cl_2 и O_3 изучалась при 35—60° и давл. 100—500 *мм* рт. ст. Предложена схема р-ции, количественно объясняющая все ее закономерности: $Cl_2 + O_3 \to ClO + ClO_2$; $ClO_2 + O_3 \to ClO_3 + O_2$; $ClO_3 + O_3 \to ClO_2 + 2O_2$; $ClO_3 + ClO_3 \to 2ClO_2 + O_2$; $ClO_3 + ClO_3 \to ClO_4 + ClO_2$; $ClO_4 + ClO_3 \to Cl_2O_7$; $ClO_3 + ClO_3 \to Cl_2 + 3O_2$; $ClO \to {}^1/_2Cl_2 + {}^1/_2O_2$. Кол-во образующейся Cl_2O_7 определено с точностью 5—10%. Определены константы скорости брутто-реакции. Энергия активации равна $18,7 \pm 0,8$ *ккал/моль*. В. Пикаева

66840. **Кинетика окисления этана закисью азота. Кенрайт, Робинсон, Тренуит** (The kinetics of the oxidation of ethane by nitrous oxide. Kenwright R., Robinson P. L., Trenwith A. B.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 660—666 (англ.)

Окисление этана (I) закисью азота изучено в статич. условиях при давл. 25—250 *мм* рт. ст. и 530—670°, когда N_2O не разлагается. Главными продуктами р-ции являются H_2, C_2H_4, N_2, CH_4, CO, CO_2. В струевых условиях обнаружены следы H_2CO. Скорость роста давления следует эмпирич. ур-нию $v = k'[C_2H_4] + k''[C_2H_4][N_2O]$. Эксперим. результаты объясняются в предположении двух одновременно протекающих цепных р-ций: разложения I и окисления I закисью азота, k' — константа скорости разложения I, в условиях опыта равна $10^{13} \exp(63\,000/RT)$ *сек*$^{-1}$. Предполагается, что окисление начинается с р-ции $C_2H_5 + N_2O \to C_2H_5O + N_2$ и далее развивается через распад этокси-радикала. Этот вывод подтверждается данными авторов по термич. распаду пропионового альдегида (II) и диэтилового эфира (III) в присутствии N_2O. Найдено, что N_2O сильно ускоряет распад HCHO, CH_3CHO, II, III. А. Гагарина

66841. **Реакции метильных радикалов с водой на кварцевой и пирексовой поверхностях. Ауслос, Полсон** (Reactions of methyl radicals with water on quartz and pyrex surfaces. Ausloos P., Paulson J.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 4, 501—502 (англ.)

При 27—195° изучен фотолиз смесей $(CD_3)_2CO$(I) + H_2O под действием света дуговой Hg-лампы в кварцевом реакционном сосуде (РС), промытом HNO_3 и H_2CrO_4, а также фотолиз и радиолиз I под действием γ-излучения Co^{60} в пирексовом РС. Продукты р-ций (CD_4 и CD_3H) определялись масс-спектрометрически. CD_3H образуется только в присутствии H_2O. Отношение $CD_3H : CD_4$ не зависит от конц-ии H_2O и резко уменьшается в предварительно прокаленных РС, а $CD_3H : (C_2D_6)^{1/2}$ не зависит от конц-ии H_2O, I, от интенсивности облучения и возрастает с увеличением т-ры. При радиолизе $CD_3H : CD_4$ резко падает при т-рах > 110°; при фотолизе такого падения не наблюдается. По мнению авторов, CD_3H образуется при р-ции радикала CD_3 с молекулой H_2O, адсорбированной на стенке РС, причем с этой р-цией конкурирует р-ция рекомбинации $2CD_3 \to C_2D_6$. Г. Королев

66842. **Кинетическое исследование термодинамических свойств свободного радикала ацетила. Калверт, Грувер** (A kinetic study of the thermodynamic properties of the acetyl free radical. Calvert Jack G., Gruver Jerry T.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1313—1314. Discuss., 1314—1317 (англ.)

Из данных по составу продуктов термич. распада CH_3COH, инициированного фотолизом $(CH_3)_2N_2$ (3660 A) при 22—127°, определена энергия активации р-ции $CH_3CO\cdot \to CH_3\cdot + CO$ (1) $E_1 = 13,5$ *ккал/моль*. Энергия активации р-ции $CH_3\cdot + CO \to CH_3CO\cdot$ (2), определенная при проведении фотолиза $(CH_3)_2N_2$ в присутствии CO при 0—58°, $E_2 = 3,8$ *ккал/моль*. Отсюда следует, что для р-ции (1) $\Delta H_1 = E_1 - E_2 = 9,7$ *ккал/моль* и $\Delta H(CH_3CO\cdot) \approx -3$ *ккал/моль*. Эта величина приводит к следующим значениям энергий связи D (*ккал/моль*) $D(CH_3CO—CH_3) \approx 82$; $D(CH_3CO—H) \approx 89$; $D(CH_3CO—COCH_3) \approx 72$. А. Шилов

66843. **Пиролиз органических бромидов. Часть VII. Максимально ингибированное разложение циклопентилбромида. Кейл, Макколл. Часть VIII. Пиролиз *трет*-амилбромида. Харден. Часть IX. Пиролиз 2-бромо-2,3-диметилбутана. Харден, Макколл. Часть X. Ингибирование цепной реакции разложения *н*-пропил- и *н*-бутилбромидов. Макколл, Томас** (Studies in the pyrolysis of organic bromides. Part VII. The maximally inhibited decomposition of cyclopentyl bromide. Kale M. N., Maccoll Allan. Part VIII. Pyrolysis of tert.-amyl bromide. Harden G. D. Part IX. The pyrolysis of 2-bromo-2:3-dimethylbutane. Harden G. D., Maccoll Allan. Part X. The inhibition of the chain mode of decomposition with special reference to n-propyl and n-butyl bromide. Maccoll Allan, Thomas P. J.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 5020—5023; 5024—5027; 5028—5032; 5033—5041 (англ.)

VII. Пиролиз циклопентилбромида в газовой фазе при 300—360° следует 1-му порядку с константой скорости $k = 1,29 \cdot 10^{12} \exp(-41\,590/T)$ сек$^{-1}$. Р-ция гомогенна, так как изменение отношения поверхности к объему не влияет на ее скорость. При добавках циклогексена 1-й порядок р-ции сохраняется, а скорость р-ции падает на ~ 15%. Авторы считают, что распад циклопентилбромида протекает по смешанному цепному и мономолекулярному механизму и что при добавках циклогексена цепная р-ция полностью подавляется. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения (см. ниже) аналогии между распадом вторичных бромидов в газовой фазе и в полярных р-рителях.

VIII. Установлены гомогенность и 1-й порядок распада *трет*-амилбромида в газовой фазе при 220—270°; $k = 3,98 \cdot 10^{13} \exp(-40\,500/RT)$. Главным непредельным продуктом р-ции является 2-метилбутилен-2. Добавки циклогексена не влияют на скорость р-ции. Автор считает, что р-ция протекает мономолекулярно по ур-нию $C_5H_{11}Br \to C_5H_{10} + HBr$.

IX. Р-ция термич. распада 2-бромо-2,3-диметилбутана при 213—257° гомогенна и следует 1-му порядку с $k = 3,47 \cdot 10^{13} \exp(-39\,000/RT)$ сек$^{-1}$. Продуктами р-ции являются 2,3-диметилбутилен-2 и HBr. Добавки $C_5H_{11}Br$ и Br_2 ускоряют р-цию, добавки циклогексена снимают этот катализирующий эффект и несколько тормозят р-цию при низких т-рах в отсутствие инициаторов. Авторы считают, что распад третичных алкилбромидов протекает преимущественно мономолекулярным путем через четырехчленный активированный комплекс с участием β-водородных атомов.

X. Константы скоростей р-ций 1-го порядка k пиролиза *н*-пропил- (350—390°) и *н*-бутилбромида (370—420°), максимально ингибированных олефинами (циклогексеном, 2,4-диметилпентеном-2, пропиленом и циклопентадиеном), не зависят от природы олефина и его парц. давления, а также от начального давления бромида при 60—500 *мм* рт. ст. для C_3H_7Br и 35—

470 *мм* рт. ст. для C_4H_9Br. Р-ции гомогенны. Авторы делают вывод, что в присутствии ингибиторов происходит мономолекулярный распад бромидов с образованием HBr. Соответствующие k (сек.$^{-1}$) равны для *н*-C_3H_7Br $7{,}94 \cdot 10^{12} \exp(-50\,700/RT)$, для *н*-$C_4H_9Br$ $1{,}51 \cdot 10^{13} \exp(-50\,900/RT)$. Часть VI см. РЖХим, 1957, 397. З. Майзус

66844. Термический распад метилциклобутилкетона. Дено, Уолтерс (The thermal decomposition of methyl cyclobutyl ketone. Daignault Louis G., Walters W. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 3, 541—545 (англ.)

Термический распад метилциклобутилкетона при 360—410° и давл. 10—15 *мм* рт. ст. является р-цией 1-го порядка с константой скорости $k = 3{,}4 \cdot 10^{14} \times \exp(-14\,500/RT)$ сек$^{-1}$. Рост отношения поверхности к объему в 28 раз не изменяет скорости р-ции. Добавки C_3H_6, NO и толуола не влияют на р-цию. В продуктах р-ции приблизительно в равных кол-вах обнаружены этилен и метилвинилкетон. Авторы считают, что р-ция идет с разрывом кольца с образованием бутен-1-она-3 и этилена. З. Майзус

66845. Реакции перекиси водорода с олефинами в паровой фазе. Белл, Вон, Раст (Hydrogen peroxide-olefin reactions in the vapor phase. Bell E. R., Vaughan W. E., Rust Frederick F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 3997—4000 (англ.)

Р-ция H_2O_2 с C_2H_4, C_3H_6 и *изо*-C_4H_8 проводилась в потоке при 435—630°, в сосуде, обработанном H_3BO_3. На основании данных анализа продуктов р-ции предложен механизм их образования. Для радикала OH возможны или отнятие атома водорода от олефина, или присоединение к двойной связи. Радикалы, образующиеся по первому типу, могут дать олефин или диолефин при взаимодействии с другими радикалами, а также ненасыщ. спирт в результате присоединения OH или углеводород с тройной связью после распада. Оксиалкильный радикал, образующийся по второму типу и являющийся водородным донором, вероятнее всего вступает в дальнейшие р-ции с олефином или радикалом, что приводит к образованию насыщ. углеводородов, альдегидов и CO. Углеводороды с большим числом атомов C образуются в результате присоединения радикала к двойной связи. В. Струнин

66846. Катализ галоидоводородами в газовой фазе. Макколл, Стимсон (Catalysis by hydrogen halides in the gas phase. Maccoll Allan, Stimson V. R.), Proc. Chem. Soc., 1958, March, 80—81 (англ.)

Р-ция распада *трет*-бутилового спирта с образованием H_2O и C_4H_8 в присутствии HBr при 315—425° в газовой фазе идет гомогенно по кинетич. ур-нию: $-d[C_4H_9OH]/dt = k[C_4H_9OH][HBr]$; $k = 9{,}22 \times \exp(-30\,400/RT)$ *моль*$^{-1}$*см*^{3}*сек*$^{-1}$. По мнению авторов, р-ция молекулярна, она не ингибируется циклогексаном. Сходный каталитич. эффект оказывают HCl и HJ, причем при 320° отношение констант $k_{HCl} : k_{HBr} : k_{HJ} = 0{,}48 : 1 : 8$; $\lg k$ линейно связан с теплотой ионизации галоидоводородов. А. Шилов

66847. Одноэлектронный или двухэлектронный переход в механизме окислительно-восстановительных реакций в растворе. Уэйсс (One-electron versus two-electron transfer processes in the mechanism of oxidation-reduction reactions in solution. Weiss Joseph), Nature, 1958, 181, № 4612, 825—826 (англ.)

Выдвигается гипотеза об образовании при окислительно-восстановительных процессах в р-рах промежуточных комплексов по схеме $A + B \rightarrow (A^+ B^-)$ в результате одноэлектронного перехода. Время жизни такого комплекса может быть порядка 10^{-7} сек., что вполне достаточно в некоторых случаях для прохождения внутри комплекса еще одного окислительно-восстановительного процесса с переходом атомов. Напр., в комплексе $(J \cdot H_2O_2^-)$, образовавшемся при взаимодействии H_2O_2 с J^-, может произойти переход OH к атому J с образованием JOH и OH^-. Эта гипотеза позволяет объяснить такие процессы, как окисление сульфита хлоратом или H_2O_2, р-цию C_2H_5OH с дифосфопиридиннуклеотидом, для которых из-за отсутствия обмена атомов O и H с р-рителем ранее предполагался одновременный переход двух электронов как последовательность двух одноэлектронных процессов. Д. Кнорре

66848. Кинетика реакции между Np(3+) и Np(5+) в растворе перхлоратов. Хайндман, Салливан, Коэн (Kinetics of the neptunium (III) neptunium (V) reaction in perchlorate solution. Hindman J. C., Sullivan J. C., Cohen Donald), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1812—1814 (англ.)

Спектрофотометрически по полосе поглощения Np(4+) при 7230 А исследована р-ция между Np(3+) и Np(5+) в р-рах $HClO_4$ при ионной силе, равной 2. Р-ция подчиняется кинетич. ур-нию: $d(NpO_2)^+/dt = k_1(Np^{3+})\ (NpO_2^+)\ (H^+)$, где $k_1 = 2590$ *л*^{2}/*моль*^{2}*мин* при 25°. Энергия активации р-ции $E = 6{,}52$ *ккал/моль*. В р-ре $DClO_4$ р-ция протекает почти с такой же скоростью: $k_1 = 2060$ *л*^{2}/*моль*^{2} *мин* при 25° и $E = 5{,}62$ *ккал/моль*. Рассматривается возможный механизм р-ции. Наиболее вероятным является промежуточный комплекс с гидроксильным мостиком. Б. Каплан

66849. Кинетика окислительно-восстановительных реакций плутония. Реакция между Pu(6+) и V(3+) в перхлоратном растворе. Рабидо (Kinetics of oxidation-reduction reactions of plutonium. The reaction between plutonium (VI) and vanadium (III) in perchlorate solution. Rabideau Sherman W.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 414—417 (англ.)

Спектрофотометрически по поглощению PuO_2^{2+} при 8304 А и VO^{2+} при 7500 А исследована кинетика р-ции между Pu(6+) и V(3+) в кислых р-рах перхлоратов Na и Li. Р-ция подчиняется стехиометрич. ур-нию: $PuO_2^{2+} + V^{3+} = PuO_2^+ + VO^{2+} + 2H^+$. Бимолекулярная константа скорости этой р-ции $k_1 = k'/(H^+) + k''/(H^+)^2$, где $k' = 1{,}81$ сек.$^{-1}$ и $k'' = 0{,}2$ *моль/л сек* при 25° и ионной силе р-ра, равной 1. Эксперим. энергия активации р-ции равна 16,1 *ккал/моль*. Предлагается механизм р-ции: на 90% р-ция протекает по пути $PuO_2^{2+} + V(OH)^{2+} \rightarrow PuO_2^+ + VO^{2+} + H^+$ (k') и на 10% по пути $PuO_2^{2+} + V(OH)_2^+ \rightarrow PuO_2^+ + VO^{2+} + H_2O$ (k''). Б. Каплан

66850. Кинетика окисления ртути (1+) таллием (3+) в водных растворах. Армстронг, Халперн (Kinetics of the oxidation of mercury (I) by thallium (III) in aqueous solution. Armstrong A. M., Halpern J.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 9, 1020—1030 (англ.)

Кинетика р-ции $Hg_2(ClO_4)_2$ (I) с $Tl(ClO_4)_3$ (II) изучалась в водн. р-ре в диапазоне конц-ий I 10^{-5}—$5 \cdot 10^{-5}$ и II 10^{-5}—10^{-3} путем спектрофотометрич. определения Hg_2^{2+} по ходу р-ции (2365 А). Кинетика р-ции хорошо описывается ур-нием $-d[Hg_2^{2+}]/dt = k[Hg_2^{2+}][Tl^{3+}]/[Hg^{2+}]$, причем в 3 *М* $HClO_4$ при 15° $k = 10^{-5}$ сек.$^{-1}$, а энергия активации равна 24,4 *ккал/моль*. Скорость р-ции падает с увеличением конц-ии H^+, ClO_4^- и растет при добавках Br^- и Cl^-. Наблюдаемые закономерности могут быть объяснены, если принять следующий механизм р-ции: $Hg_2^{2+} \rightleftarrows Hg^{2+} + Hg$ (1); $Hg + TlOH^{2+} \rightleftarrows Hg^{2+} + Tl^+ + OH^-$ (2). На основании известных из литературы констант равновесия р-ции (1) и р-ции гидролиза Tl^{3+} оценена константа скорости р-ции (2) (в прямом направлении); для этой константы получено выражение $10^{16} \exp(-14\,000/RT)$ *л/моль сек.* Д. Кнорре

66851. **Изучение реакции между персульфатом калия и формиатом калия. Часть II. Сривастава, Гхош** (Investigation of the kinetics of the reaction between potassium persulphate and potassium formate. Part II. Srivastava Satya Prakash, Ghosh Sateshwar), Z. Phys. Chem. (DDR), 1957, 207, № 3-4, 161—166 (англ.)

Нейтральные соли оказывают на р-цию ингибирующий эффект, который при увеличении конц-ии соли растет в случае K_2SO_4 и уменьшается в случае KJ. При эквивалентных конц-иях KJ и $K_2S_2O_8$ наблюдается катализ. Начальные стадии окислительных р-ций $S_2O_8^{2-}$ являются общими для различных восстановителей: $S_2O_8^{2-} \rightleftarrows SO_4 + SO_4^{2-}$ (равновесие), $SO_4 + SO_4^{2-} \rightarrow 2SO_4^-$ (медленно), $2SO_4^- + H_2O \rightarrow OH^+ + HSO_4^- + SO_4^{2-}$, $OH^+ + R \rightarrow H_2O +$ продукты (R — восстановитель). Схема объясняет мономолекулярность р-ции относительно $S_2O_8^{2-}$ и нулевой порядок относительно восстановителя, а также отрицательный солевой эффект и специфич. действие KJ. Исключением из общего правила служит р-ция между персульфатом и йодидом, для которой предложен следующий механизм: $S_2O_8^{2-} + J^- \rightarrow SO_4^- + SO_4^{2-} + J$ (медленно), $SO_4^- + J^- \rightarrow SO_4^{2-} + J$. Часть I см. РЖХим, 1955, 42605. В. Струнин

66852. **Кинетика реакций натрия с водой и системами: вода — диоксан, вода — масляная кислота. Мискинова Т. А., Гиндин Л. Г.,** Докл. АН СССР, 1957, 117, № 6, 1027—1029

Взаимодействие Na с водой и системами вода — диоксан, вода — масляная к-та изучалось при 4—24°. Скорость растворения Na в системе вода — диоксан подчиняется ур-нию 1-го порядка с константой скорости $k = 4{,}7 \cdot 10^5$ $сек^{-1}$. Зависимость скорости растворения Na в системе масляная к-та — вода от содержания воды имеет своеобразный ступенчатый характер. В. Пикаева

66853. **Катализ обмена H_2—D_2O водными растворами буферов. Миллер, Риттенберг** (The catalysis of the H_2—D_2O exchange by aqueous buffer solutions. Miller S. L., Rittenberg D.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 64—65 (англ.)

Изучался обмен H_2—D_2O при т-рах 110—190° и низких значениях pH в боратном, фосфатном, глициновом, сукцинатном и ацетатном буферах. Состав газовой фазы анализировался масс-спектрометрически. Глубина обмена прямо пропорциональна времени р-ции. Скорость обмена не зависит от давления H_2 в газовой фазе и пропорциональна отношению объема жидкой фазы к объему газовой фазы, а также конц-ии ионов OH^- в области 10^{-1}—10^{-5} *M*. Энергия активации для этой области конц-ий ионов OH^- 28 ± 3 *ккал/моль*. Ни разб., ни конц. р-ры H_3PO_4, HCl, HNO_3 и H_2SO_4 при 150° обмен не катализируют. Ур-ние для скорости обмена, выведенное в предположении, что обмен катализируется только ионами OH^-, хорошо согласуется с эксперим. данными. Л. Вартанян

66854. **Особенности действия ингибиторов на цепные вырожденно-разветвленные реакции. Денисов Е. Т.,** Ж. физ. химии, 1958, 32, № 1, 99—108 (рез. англ.)

На основе цепной теории рассматриваются механизмы действия ингибиторов на р-ции окисления жидких углеводородов. Показано, что тормозящее действие ингибитора должно быть тем сильнее, чем раньше ингибитор введен в р-цию, независимо от механизма ингибирования и характера обрыва цепей. Сила тормозящего действия ингибитора определяется отношением констант скоростей р-ций радикала, образующегося из ингибитора, и радикала, ведущего окисление, с углеводородом: чем меньше это отношение, тем сильнее ингибитор. Эффективность тормозящего действия ингибитора тем больше, чем больше величина константы скорости р-ции ингибитора с радикалами, ведущими окисление. Высказывается предположение об изменении состава радикалов в ходе процесса окисления углеводородов. З. Майзус

66855. **Механизм окисления хромовой кислотой. Часть VII. Окисление этиленгликоля хромовой кислотой. Чаттерджи, Мукхерджи** (Mechanism of chromic acid oxidations. Part VII. Oxidation of ethylene glycol: by chromic acid. Chatterji A. C., Mukherjee S. K.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 207, № 5-6, 372—382 (англ.)

Р-ция окисления этиленгликоля хромовой к-той изучалась при 25—55° при постоянной ионной силе 0,4. Температурный коэф. р-ции равен 1,82. Р-ция 1-го порядка по этиленгликолю и хромовой к-те; по иону H^+ р-ция 2-го порядка при конц-ии к-ты 0,2—0,8 *M* и 1-го порядка при меньших конц-иях. Предполагается, что окисление идет по механизму $(CH_2OH)_2 \rightarrow (CHO)$-$(CH_2OH) \rightarrow (CHO)_2 - (COOH)_2 \rightarrow CO_2$ и $(CH_2OH)_2 \rightarrow HCHO \rightarrow HCOOH$. Найдено, что HCHO сильно увеличивает скорость р-ции, а HCOOH — слабо. См. также РЖХим, 1956, 53947. В. Пикаева

66856. **Скорость окисления углеводов хромовой кислотой и ее солями в различных условиях. Бонь** (Швидкість окислення вуглеводів хромовою кислотою та її солями в різних умовах. Бонь М. Д.), Наук. зап. Криворізьк. держ. пед. ін-т, 1957, вип. 2, 107—116 (укр.)

Скорость окисления в кислом, нейтр. и щел. р-рах при 18—20° определялась по данным йодометрич. титрования. В нейтр. р-ре соли хромовой к-ты с углеводами не реагируют. В щел. р-ре р-ция идет только с углеводами, содержащими карбонильную группу (типа лактозы), причем скорость р-ции растет с ростом конц-ии щелочи. В кислой среде все исследованные углеводы окисляются с приблизительно равной скоростью, тем большей, чем выше конц-ия к-ты. Л. Вартанян

66857. **Распад органических гидроперекисей. Часть I. Каталитическое действие стеаратов металлов второй группы на распад гидроперекиси тетралила. Лёвен, Вибаут, Биккель, Койман** (The decomposition of organic hydroperoxides. Part I. Catalytic effects of the second group metal stearates on the decomposition of tetralyl hydroperoxide. Leeuwen H. B., Wibaut J. P., Bickel A. F., Kooyman E. C.), Recueil trav. chim., 1958, 77, № 1, 17—27 (англ.)

Изучался распад гидроперекиси тетралила (I) в р-ре хлорбензола (0,3 *M*) в среде N_2 при 100°. После небольшого периода интенсивного распада (~15%), связанного, по мнению авторов, с влиянием стенок реакционного сосуда, некатализированный распад I протекает медленно. Добавки 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола подавляют начальный интенсивный распад I, что указывает на цепной радикальный характер р-ции на стенке. Стеараты Be, Ba и Hg не влияют на распад I, каталитич. эффект других стеаратов возрастает в ряду $Cd < Ca < Sr < Zn$ и Mg. В случае катализа стеаратом Cd или Zn распад I следует 1-му порядку, для стеарата Mn наблюдается заметное отклонение от 1-го порядка. З. Майзус

66858. **О химизме декарбоксилирования, сопряженного с автоокислением. Ерофеев Б. В., Мицкевич Н. И.,** Докл. АН БССР, 1957, 1, № 3, 96—99

Фактор индукции (отношение кол-ва CO_2, выделяющегося к концу р-ции, к кол-ву поглощенного O_2) для декарбоксилирования к-ты в р-ре нафталина, сопряженного с ее автоокислением, линейно падает с увеличением парц. давления O_2 (опыты проводились с добавками 1% $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ при 85,6°). Авторы

считают, что этот факт свидетельствует о том, что в процессе декарбоксилирования происходит р-ция: $R + R_1COOH \rightarrow R_1COO\cdot + RH$ З. Майзус

66859. **Исследование механизма каталитического действия каталазы и других соединений трехвалентного железа при помощи дважды меченной O^{18} перекиси водорода. Ярнагин, Ван** (Investigation of the catalytic mechanism of catalase and other ferric compounds with doubly O^{18}-labeled hydrogen peroxide. Jarnagin Richard C., Wang Jui H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 786—787 (англ.)

Предложен метод, позволяющий определить, образуется ли при каталитич. разложении H_2O_2 молекула O_2 с разрывом или без разрыва существующих связей O—O. С этой целью смешением H_2O_2, полученной разрядом в парах воды, обогащенной O^{18}, с нормальной H_2O_2 получена H_2O_2 с неестественным соотношением между молекулами $HO^{16}O^{18}H$ и $HO^{18}O^{18}H$. В случае, если O_2 образуется из двух молекул H_2O_2 с разрывом существующих связей O—O, в O_2 должно восстанавливаться нормальное распределение O^{18}, в противном случае сохранится неестественное соотношение $O^{16}O^{18}$ у $O^{18}O^{18}$. Показано, что при разложении H_2O_2 каталазой, комплексами Fe^{3+} с *трис*-(β-аминоэтил)-амином и триэтилентетрамином и $Fe(OH)_3$, а также при термич. разложении в O_2 сохраняется неестественное распределение, заданное в H_2O_2, т. е. что O_2 образуется без разрыва связи O—O. Д. Кнорре

66860. **Каталитическое окисление пирогаллола и флороглюцина в присутствии различных комплексов меди. Корпусова Р. Д.,** Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 94—98

По скорости поглощения O_2 изучена кинетика окисления пирогаллола (I) и флороглюцина (II) в присутствии различных комплексов меди. Скорость окисления I не зависит от его конц-ии. С ростом конц-ии амина скорость растет до максим. значения и далее падает, что связано с образованием при больших конц-иях амина неактивных координационно-насыщенных аминовых комплексов. Скорость окисления I (10^3 *моль/л мин*) при 25° (конц-ия Cu 1 *мг* на 30 *мл*, конц-ия амина на 10% выше стехиометрической) и энергия активации *E* (*ккал/моль*) равны соответственно без катализатора 0,34, 18,3, в присутствии комплексов Cu с моноэтаноламином 1,6, 18,3, диэтаноламином 1,06, 14,3, триэтаноламином 1,33, 15,8, изопропаноламином (III) 1,97, 20,0, этилендиамином 1,12, 19,0, пропилендиамином 0,81, 15,2, пиридином (IV) 6,31, 10,0, α-пиколином 5,70, 11,9, β-пиколином 4,35, 14,3. Таким образом, только в группе пиридиновых комплексов наблюдается уменьшение скорости окисления с увеличением энергии активации. Комплексы с III и IV катализируют окисление II, причем и в этом случае IV более активен. Д. Кнорре

66861. **Опыты по передаче энергии. Лауч, Брозер, Гёдикке** (Versuche zur Energieübertragung. Lautsch W., Broser W., Gödicke V.), Z. Naturforsch., 1957, 12b, № 5, 303—307 (нем.)

Нагреванием 46 *мг* 6-аминоизоцианинэтилйодида с 1,42 *г* ангидрида N-карбокси-DL-аланина при 40° в течение 3 дней в 200 *мл* нитробензола (I) получен 6-аминоизоцианинэтилйодидполи-DL-аланин (II) с выходом 1,2 *г*. Аналогично получен 6,6′-диаминокарбоцианинэтилйодидполи-DL-аланин. Показано, что при облучении светом 578 *мμ*, поглощаемым II, водно-пиридинового р-ра, содержащего II и комплекс CO с мезопиридингемохромоген-полифенилаланилглутаминовой к-той (модель оксидазы) (III), не происходит ускорения расщепления III, т. е. энергия, поглощенная II, не передается на простетич. группу III. Присутствие следов I снижает квантовый выход расщепления III, что, по мнению авторов, указывает на наличие промежуточного продукта радикального характера. Д. Кнорре

66862. **Особенности каталитического действия комплексных соединений. Николаев Л. А., Сычев А. П.,** Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 89—93

Измерены величины активности (число молей H_2O_2, разлагаемых за 1 мин., на один моль катализатора) ряда Cu-комплексов: с метиламином 160, 17 000; с моноэтаноламином 2, 17 000, диэтаноламином 3, 17 000; триэтаноламином 12, 18 000; с изопропаноламином 10, 18 400; пиридином 80, 17 500; пропилендиамином 3000, 17 500. Все полученные значения *E* близки к *E* для термич. распада H_2O_2, т. е. высокая активность связана с увеличением предэкспоненциального множителя. Активность комплекса растет с ростом pH, достигая предельного значения при pH 11. Такая зависимость указывает на образование промежуточных продуктов, в состав которых входит HO_2^-. Отсутствие заметных изменений спектров поглощения комплексов в присутствии H_2O_2 свидетельствует о малой конц-ии, т. е. лабильности комплексов. Д. Кнорре

66863. **Каталитические свойства красителей и модели биокатализаторов. Юшина В. В.,** Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 99—103

Спектрофотометрически изучена кинетика обесцвечивания метиленовой синей в присутствии 0,025 н. H_2S. При 20° кажущаяся мономолекулярная константа скорости *k* (H_2S в избытке) $1{,}7\cdot10^{-3}$ мин$^{-1}$. В случае аналогичной р-ции H_2S с индигокармином (I) *k* падает по ходу р-ции. Измерена скорость поглощения O_2 р-ром H_2S в присутствии **I**, и в присутствии смеси **I** + белок (казеин, пептон или желатина) в боратном буфере с pH 7—6—9,2 при 15°. Установлено, что белки несколько повышают каталитич. свойства **I** в р-ции окисления H_2S, однако значительно слабее, чем целлюлоза. Найдено, что I катализирует окисление *n*-фенилендиамина. Добавление целлюлозы не усиливает каталитич. действия I при окислении *n*-фенилендиамина. Д. Кнорре

66864. **Дальнейшее развитие правила Гаммета. Общедоступное изложение теории скорости органических реакций. I. Имото Минору,** Кагаку, Chemistry (Japan), 1958, 13, № 1, 10—19 (японск.)

66865. **Кинетическое исследование реакционной способности некоторых дибензофульвенов по отношению к свободным радикалам. Кайс** (A kinetic study of the reactivity of some dibenzofulvenes toward free radicals. Kice John L.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 2, 348—352 (англ.)

Реакционная способность дибензофульвена (I) и его производных по отношению к полимерному радикалу метилметакрилата измерялась по ингибированию р-ции полимеризации. Показано, что **I** в 200 раз более реакционен, чем стирол. Заместители в положении 6 в **I** (CH_3, C_6H_5 и др.) резко уменьшают реакционную способность I, что связано с стерич. влияниями. Реакционность радикала, образующегося из **I**, значительно меньше реакционности стирольного и флуоренильного радикалов. А. Шилов

66866. **Образование и диссоциация дихлорида йодбензола в четыреххлористом углероде. Андрюс, Кифер** (The formation and dissociation of iodobenzene dichloride in carbon tetrachloride. Andrews L. J., Keefer R. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 7, 1723—1728 (англ.)

Проведено спектрофотометрич. изучение равновесной р-ции йодбензола с хлором с образованием дихлорида йодбензола $C_6H_5JCl_2$ в среде CCl_4. Р-ция проводилась в темноте и катализировалась добавками JCl или HCl + H_2O. Константы равновесия *K*, опреде-

ленные в присутствии JCl при 25 и 45,4°, оказались равными $(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ и $(6,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ *л/моль* соответственно. Энтальпия диссоциации $C_6H_5JCl_2$ $\Delta H^0 = 9,8 \pm 0,4$ *ккал/моль*, что близко к величине энтальпии диссоциации в среде CH_3COOH. Прямая и обратная р-ции имеют 2-й порядок по JCl. Изменение исходной конц-ии C_6H_5J не влияет на величину *K*, так как, вероятно, это изменение одинаково влияет на прямую и обратную р-ции. Энергия активации р-ции диссоциации $C_6H_5JCl_2$ очень мала, а энергия активации р-ции его образования — отрицательна.

Л. Вартанян

66867. **Механизм реакции ионного обмена в присутствии глицерина. Маречек, Гербрыхова** (La mécanisme de la réaction d'échange ionique en présence de glycérine. Marecek Vl., Herbrychova Anna), Rev. franç. corps gras, 1958, 5, № 3, 127—133 (франц.)

В статич. условиях изучалась кинетика обмена ионов между р-ром CH_3COOH или NaOH и ионообменной смолой MFD (основная) и ROA (карбоксильная смола) по изменению конц-ии ионов H^+ или OH^- в р-ре. Кинетика процесса указывает, что скорость лимитируется диффузией ионов внутрь частиц смолы. Увеличение размера частиц уменьшает скорость обмена и увеличивает время достижения равновесия. Присутствие неэлектролита — глицерина — замедляет скорость обмена, особенно в начале процесса. Повышение т-ры (20—50°) в случае ROA повышает скорость обмена на 25%, в случае MFD вообще не оказывает влияния на обмен. Аналогичные закономерности получены для обмена на чехословацкой катионообменной смоле FN.

Д. Кнорре

66868. **Количественное соотношение между строением и реакционной способностью для реакций дифенилдиазометанов с бензойными кислотами в толуоле при 25°. Ханкок, Уэстморленд** (Quantitative relationship between structure and reactivity for the reactions between diphenyldiazomethanes and benzoic acids in toluene at 25°. Hancock C. Kinney, Westmoreland John S.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 545—548 (англ.)

Измерены константы скорости взаимодействия замещ. дифенилдиазометанов (I) с замещ. бензойными к-ми (II) в толуоле при 25°. Для незамещ. I константы k_2 в *л/мольмин* равны (X — заместитель II) при X — 3-NO_2 46,9; 3-Br 8,59; 3-Cl 7,61; 3-J 6,62; 3-OCH_3 0,773; H 0,645; 3-CH_3 0,405; 4-*изо*-C_3H_7 0,305; 4-CH_3 0,293; 3,5 диметил 0,279; 4-*трет*-C_4H_0 0,275; 4-OCH_3 0,149. $\lg k_2 = -0,1023 + 2,513 \ \Sigma\sigma_B$, где σ_B — константа σ Гамметта для соответствующего заместителя. Для 4,4'-диметокси-I, при X—3-Br = 88,1; 3-OCH_3 14,6; 4-CH_3 4,87; 4,4'-диметил-I X—3-Br 25,0; 3-Cl 23,5; 3-CH_3 1,38; 3-*трет*-C_4H_9 1,13; для 4,4'-дибром-I X — 3-NO_2 5,71; 3-CH_3 0,0931; 4-*трет*-C_4H_9 0,0615; 3,5-диметил 0,0560; для 4-хлор-I X — 3-Br 2,91; 3-CH_3 0,192; 4-*трет*-C_4H_0 0,140; 4-CH_3 0,133; 3,5-диметил 0,130; для 4,4'-дихлор-I, X—3-Br 1,18; 3-CH_3 0,0931; 4-CH_3 0,0718; 3,5-диметил 0,0717; для 3,3'-динитро-I, X—3-Br 0,0233, 3,5-диметил 0,00225; 4-CH_3 0,00172. Данные хорошо описываются зависимостью $\lg k_2 = -0,1089 - 1,620\Sigma\sigma_D + 2,376 \ \Sigma\sigma_B$, где σ_D — константа σ Гамметта для заместителей в I. В случае, если бы заместители в **I** и **II** влияли на скорость р-ции независимо, выражение имело бы вид $\lg k_2 = -0,1231 - 0,1570 \ \Sigma\sigma_D + 2,513 \ \Sigma\sigma_B$, т. е. близкий к тому, который получается на опыте. Таким образом заместители в I и II действуют практически независимо один от другого.

Д. Кнорре

66869. **Систематическое изучение кинетики разложения малоновой кислоты в неводных растворителях. Кларк** (A systematic study of the kinetics of the decomposition of malonic acid in non-aqueous solvents. Clark Louis Watts), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 1, 79—81 (англ.)

Анализируются кинетич. данные по разложению малоновой к-ты в 24 р-рителях. Во всех случаях р-ция разложения следует кинетически 1-му порядку. Увеличение отрицательного заряда нуклеофильного атома р-рителя приводит к уменьшению ΔH^* р-ции в согласии с предсказаниями электронной теории.

Ф. Дьячковский

66870. **Кинетика кислотно-каталитического гидратирования фумаровой кислоты до оксиянтарной кислоты. Розелл, Алберти** (Kinetics of the acid catalysis of the hydration of fumaric acid to malic acid. Rozelle Lee T., Alberty Robert A.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 12, 1637—1640 (англ.)

Определены константа равновесия и константа скорости *k* катализированного HCl гидратирования фумаровой к-ты до оксиянтарной при 125—200° и конц-ях HCl 1—4 *M*. Установлена зависимость: $\lg k = a - cH_0$, $\lg k = b + d \lg [HCl]$, при 125° $c = 0,607$, $d = 1,18$; при 150° $c = 0,610$, $d = 1,15$ (H_0 — функция кислотности). Из температурной зависимости константы равновесия следует $\Delta S = -16$ энтр. ед., $\Delta H = -4,9$ *ккал/моль*. Определены энергия и энтропия (ΔS) активации прямой и обратной р-ции при различных [HCl]. Из малой величины ΔS (от —18 до —26 энтр. ед.) р-ции гидратации и зависимости *k* от кислотности следует, что стадией, определяющей скорость р-ции, является бимолекулярная р-ция с водой.

Ф. Дьячковский

66871. **Скорость реакции синтеза муравьинокислого аммония. Кодама, Томихиса** (Kodama Shinjiro, Tomihisa Noboru), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 9, 1125—1128 (японск.)

Изучена р-ция образования $HCOONH_4$ из CO и NH_4OH (1,5—3 н.) при 160—220° и давл. 160—380 *кГ/см²*. Скорость р-ции подчинялась ур-нию $d(HCOONH_4)/dt = kp_{CO}{}^i(OH^-)$. Кажущаяся энергия активации 17,8 *ккал/моль*.

О. Г.

66872. **Развитие теории теплового взрыва. Кук** (Some developments in the theory of thermal explosions. Cook G. B.), 6th Sympos. (Internat.) Combustion. New York, Reinhold Publ. Corp.; London, Chapman and Hall, 1957, 626—631 (англ.)

Ур-ние теплопроводности с источником энергии от мономолекулярной р-ции численно решено для 3 случаев. 1. Взрывчатое в-во (ВВ) в бане с постоянной т-рой. Вычислено время задержки воспламенения и получена его зависимость от т-ры ВВ и бани. 2. ВВ нанесено на заднюю стенку, стальной пластинки, на переднюю стенку которой падает тепловое излучение. При данном кол-ве поглощенной энергии взрыв возможен только для пластин с толщиной меньше критической. 3. Поджигание ВВ производится нагретыми сферич. телами. В этом случае критическими являются размер и т-ра тел.

А. Борисов

66873. **Изучение плоских пламен этиленгликольдинитрата. I. Профили температуры. Штейнбергер Шаф** (Flat flame studies on ethylene glycol dinitrate. I. Temperature profiles. Steinberger R., Schaaf V. P.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 280—285 (англ.)

На горелке, фитилем которой служит диск из пирекса с диаметром пор 4—5,5 μ, получено стационарное плоское пламя этиленгликольдинитрата при давл. 50 *мм* рт. ст. С помощью тонких термопар измерена т-ра по зоне пламени. Пламенная р-ция протекает в 2 стадии. Авторы утверждают, что темную зону над поверхностью горящего в-ва также следует отнести к зоне р-ции.

А. Борисов

66874. Об уравнении теплопроводности для саморазогревающихся материалов с поверхностным охлаждением. Томас (On the thermal conduction equation for self-heating materials with surface cooling. Thomas P. H.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 1, 60—65 (англ.)

Из решения ур-ния теплопроводности для саморазогревающихся материалов с учетом поверхностного охлаждения найдено условие теплового взрыва для слоя, цилиндра и сферы. Результаты вычисления представлены графически. Установлена связь полученного решения с решением для других граничных условий. Е. Никитин

66875. Детонационная способность некоторых ракетных топлив. Шолл, Байингтон, Поттер (The detonability of certain rocket propellants. Scholl John R., Byington H. W., Potter R. L.), 6th Sympos. (Internat.) Combustion. New York, Reinhold Publ. Corp.; London, Chapman and Hall, 1957, 657—663 (англ.)

Опытами в ударной трубке показано, что детонация ракетных топлив (напр., HNO_3 — *н*-гептан) возможна в определенных концентрационных пределах как при поджигании смеси накаленной проволокой, так и при поджигании ударными волнами. Авторы считают, что нестабильность горения топлива в ракетном двигателе можно объяснить детонационным воспламенением отдельных очагов в камере. А. Борисов

66876. Детонация в средах с переменной плотностью. Седов Л. И. (Detonation in media of variable density. Sedov L. I.), 6th Sympos. (Internat.) Combustion. New York, Reinhold Publ. Corp.; London, Chapman and Hall, 1957, 639—641 (англ.)

Решается задача о сферич. детонации в среде с начальным распределением плотности $\rho = A/r^{\omega}$, где r — радиус, A и ω — константы. Численно проинтегрированы ур-ния гидродинамики и получены распределения плотности, давления и т-ры за фронтом волны. Указывается, что условия Чепмена — Жуге выполняется только при $0 \leqslant \omega < 2\gamma/(\gamma+1)$, где $\gamma = c_p/c_v$ А. Борисов

66877. Перенос тепла излучением в пылевом пламени. Кассел, Либман, Мок (Radiative transfer in dust flames. Cassel H. M., Liebman I., Mock W. K.), 6th Sympos. (Internat.) Combustion. New York, Reinhold Publ. Corp.; London, Chapman and Hall, 1957, 602—605 (англ.)

Скорость пылевых бунзеновских пламен увеличивается с уменьшением диаметра горелки. Скорость плоских пламен алюминиевой пудры в воздухе и графитовой пыли в кислороде повышается с увеличением поверхности и цветовой т-ры пламени, причем этот эффект более заметен на графитовых смесях. Авторы объясняют наблюденные явления увеличением теплопереноса в пламени за счет излучения. А. Борисов

66878. Тушение взрывных волн порошкообразными веществами. Буше, Лаффит (L'extinction des ondes explosives par les substances pulvérisées. Bouchet Robert, Laffitte Paul), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 12, 1858—1861 (франц.)

В трубе внутреннего диам. 16,4 *мм* исследовалось тушащее действие порошков (кварц, бикарбонат и оксалат K, битартраты K и Na) на детонацию газовых смесей. Тушащая эффективность этих в-в при детонации оказалась отличной от тушащей эффективности при горении (РЖХим, 1958, 31779). Наиболее эффективны для тушения детонации кварц и битартрат K, а наибольшее кол-во в-ва, тушащего детонацию, требуется для стехиометрич. газовых смесей. А. Борисов

66879. Скорость горения волокнистой поверхности. Ядзи (Yazi Yorio), Нихон касай гаккай ромбунсю, Bull. Fire Prevent. Soc. Japan, 1957, 7, № 1, 25—28 (японск.; рез. англ.)

Скорость горения с поверхности хлопковых и штапельных волокон исследована экспериментально с помощью фоторегистра с вращающимся барабаном при различных углах наклона горящей поверхности и при различном содержании воды в в-ве. Когда пламя распространяется по образцу снизу, влияние угла наклона на скорость горения мало при угле 0°—30° и становится очень большим при угле 60°. Когда образец горел сверху, угол наклона на скорость пламени влиял очень слабо. Поверхностная скорость горения уменьшается с увеличением содержания воды в образце, причем эффект более заметен при больших углах наклона. Резюме автора

66880. Зависимость скорости горения пороха SD от давления. Таверньe, Наполи (Vitesse de combustion d'une poudre SD classique en fonctio de la pression. Tavernier P., Napoly C.), Chimie et industrie, 1957, 78, № 6, 638—643 (франц.; рез. англ., исп.)

Скорость горения V пороха состава: нитроцеллюлоза 67%, нитроглицерин 24%, этилценталит 9%, воск 0,075%, с теплотой горения 748 *кал/г* и т-рой горения при постоянном объеме 2521° K измерялась при давлениях p 30—3000 *кг/см²* и начальных т-рах от —40 до 50°. Для давл. 30—400 и 1500—3000 *кг/см²* $V = \beta \cdot p^{\alpha}$ (α — квадратичная функция начальной т-ры); $\beta = \beta_0 \exp(-m\alpha)$, (где β_0 — постоянная, m зависит от начальной т-ры). Для вычисления скоростей горения при p 400—1500 *кг/см²* следует употреблять ф-лу в общем виде $V = a + b\,Pc$. А. Борисов

66881. Теория переходного состояния в применении к линейной скорости разложения перхлората аммония. Шулц, Деккер (Transition-state theory of the linear rate of decomposition of ammonium perchlorate. Schultz Robert D., Dekker Albert O.), 6th Sympos. (Internat.) Combustion. New York, Reinhold Publ. Corp.; London, Chapman and Hall, 1957, 618—626 (англ.)

Из кинетич. данных получена временная зависимость давления продуктов разложения NH_4ClO_4 от момента появления отдельных центров разложения до прекращения р-ции. Сделана попытка объяснить явления, наблюдаемые при разложении NH_4ClO_4, с точки зрения внутренней структуры кристалла. А. Борисов

66882. Дефлаграция перхлората аммония. Фридман, Ньюджент, Рамбель, Скерлок (Deflagration of ammonium perchlorate. Friedman Raymond, Nugent R. G., Rumbel K. E., Scurlock A. C.), 6th Sympos. (Internat.) Combustion. New York, Reinhold Publ. Corp.; London, Chapman and Hall, 1957, 612—618 (англ.)

Исследовалось горение прессованного NH_4ClO_4 при различных давлениях и с добавками различных катализаторов. Скорость горения чистого NH_2ClO_4 при давл. < 150 *атм* увеличивается с увеличением давления, начальной т-ры окружающего газа и с уменьшением размера частиц. При давл. >150 *атм* скорость горения падает с увеличением давления; верхний (по давлению) предел распространения пламени слабо зависит от измельчения порошка, из которого прессуются заряды, но может быть поднят предварительным нагревом. Добавки катализаторов (медный хромит, Fe_2O_3, CuO, MnO_2, Cr_2O_3, $NaMnO_4$; $3H_2O$) сильно увеличивают скорость горения при высоких давлениях, устраняют верхний предел и подавляют р-цию при низких давлениях. Добавки (> 3%) медного хромита (85% CuO, 15% Cr_2O_3) уменьшают нижний предел и сильно повышают скорость горения при всех давлениях. Измеренная т-ра продуктов горения ниже теоретической. Авторы считают, что в продуктах горе-

ния остается значительная доля недоразложившейся NO. А. Борисов

66883. **Исследование скорости взаимодействия сульфидов свинца и цинка с силикатами и ферритами свинца и силикатом железа. Полыванный И. Р., Соловьева В. Д., Владимиров В. П.** КазССР Ғылым Акад. хабарлары, Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии, стр-ва и стройматериалов, 1957, вып. 5(16), 86—103 (рез. каз.)

Изучена кинетика взаимодействия PbS (I) и ZnS (II) с $PbO \cdot SiO_2$ (III), $2PbO \cdot SiO_2$ (IV), $PbO \cdot Fe_2O_3$ (V) и $2FeO \cdot SiO_2$ (VI) при т-рах $\leqslant$ 1200°. Опыты проведены в токе N_2 при крупности исходных материалов 0,074 *мм*. Для р-ций I и II с III—V харктерно наличие макс. на кривой скорость — время. Степень превращения при взаимодействии I с III и IV невелика и составляет при 1000° за 15 мин. соответственно 18,7 и 39,5%. Р-ция I с V в тех же условиях проходит на 95,5%. II реагирует с III—V более медленно: степень превращения за 45 мин. при 1200° в р-ции II с III и IV достигает 10—15%, с V 30%. При взаимодействии II с III и IV по данным фазового анализа отмечено образование силикатов Zn. Взаимодействие I и II с VI во всем изученном интервале т-р незначительно. Авторы считают, что силикаты и ферриты Pb, плавясь, обволакивают зерна сульфидов и тем самым определяют выжиг серы при агломерирующем обжиге сульфидных свинцовых концентратов. Л. Березкина

66884. **Некоторые исследования по кинетике образования 75% ферросилиция. Крылов В. Н., Вильк Ю. Н.,** Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 43, 64—67

В интервале т-р 1600—1900° процесс образования ферросилиция, близкого к сортовому, заканчивается в течение 30—40 мин. Максим. содержание Si наблюдалось при 1800° и выдержке 30 мин. Меньшее содержание Si в сплаве при более высокой т-ре объясняется его выгоранием из сплава. Крупность SiO_2 на скорость р-ции влияет существенным образом лишь при т-ре $\leqslant$ 1700°, так как при более высокой т-ре SiO_2 находится в расплавленном состоянии. Найдено следующее выражение для константы скорости р-ции: $K = \exp(-0{,}00038\, t)$. Из резюме авторов

66885. **Реакция окиси углерода с графитом при 450°. Дейц, Прозен** (Reaction of carbon monoxide with graphitic carbon at 450° C. **Deitz Victor R., Prosen Edward J.**), Nature, 1958, **181**, № 4602, 109—110 (англ.)

Показано, что при пропускании струи CO через трубку, в которой находится образец графита, нагретый до 450°, на трубке впереди образца по ходу струи CO появляется налет углерода. Авторы считают, что при хемосорбции молекул CO на графите образуется комплекс, из которого далее получается нестабильное при 450° газообразное в-во C_3O_2. При распаде C_3O_2 образуется осадок углерода и газообразная CO. Авторы указывают, что описанный эффект достигает заметной величины только для образцов графита, предварительно подвергавшихся облучению в ядерном реакторе. В. Скурат

66886. **Влияние размеров зерен на кинетику усадки агломератов железа, полученного из карбонила, в процессе его обжига с образованием α-фазы. Сизрон** (Influence de la grosseur du grain sur la cinétique du retrait d'agglomérés de fer ex-carbonyle au cours du frittage en phase α. **Cizeron Georges**), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 23, 2051—2054 (франц.)

Образцы карбонильного Fe, спрессованные в небольшие палочки, исследованы дилатометрически под вакуумом $\sim 4 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст. после изотермич. нагревания при т-ре t_1, а также после нагревания при той же т-ре t_1, но с предварительным кратковременным прогревом до другой т-ры t_2 ($t_2 > t_1$ или $t_2 < t_1$). Структура образцов исследована также микрофотографически. Найдено, что после 2-часового нагревания при 880° с последующим выдерживанием в течение 43 час. при 770° объем уменьшается медленнее, чем при изотермич. нагреве при 770° или 880°. Если же производить опыт в обратном порядке ($t_2 = 730$ или 770°, $t_1 = 880°$), скорость усадки увеличивается. Уменьшение скорости процесса в первом случае, сопровождаемое ростом размеров зерен, автор объясняет сокращением общего периметра зерен. Во втором случае размер зерен при предварительном прогреве не изменяется, и дальнейшее повышение т-ры приводит к росту коэф. диффузии и быстрому заполнению пустот. В. Вассерберг

66887. **Определение скорости реакции MoS_2 с MoO_3. II. Гэлэцену** (Determinarea vitezei de reacţie a sulfurii de molibden cu trioxidul de molibden (II). **Gălăţenu I.**), Rev. chim., 1957, 8, № 5, 363—369 (рум.)

Сообщение I см. РЖХим, 1957, 30042.

66888. **Определение энергии активации процессов перестройки при фазовых превращениях в твердых растворах. Александров Л. Н.,** Физ. металлов и металловедение, 1957, **5**, № 2, 370—371

Предложен метод оценки величины энергии активации (E) процессов перестройки кристаллич. решетки при фазовых превращениях в твердых р-рах по скорости роста центров новой фазы в области, в которой лимитирующим скорость процессом является диффузия растворенного компонента. Предложенный способ проверен при вычислении E процесса изотермич. распада аустенита в нелегированных и легированных сталях. Вычисленные значения находятся в хорошем согласии со значениями, определенными в других работах. Л. Березкина

66889. **Исследование парофазного гидролиза хлорбензола в присутствии фосфатного катализатора. Фрейдлин Л. Х., Баландин А. А., Фридман Г. А.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 11, 1328—1332

Исследованы условия образования фенола из смеси примерно равных весовых кол-в C_6H_5Cl и H_2O в проточной установке при 450—650°, объемной скорости C_6H_5Cl 300 *г/л* в 1 час и $p = 1$ *ат* над $Ca_3(PO_4)_2$, полученным осаждением растворимых солей Ca или нейтр-цией $Ca(OH)_2$ фосфорной к-той. Найдено, что фосфатный катализатор способен даже в отсутствие промоторов проводить р-цию с хорошими (6—8%) выходами C_6H_5OH и с большой избирательностью при т-рах $\leqslant$ 550°, а по устойчивости к термич. воздействиям и к дезактивирующему действию минер. примесей (NaCl, $(CH_3COO)_2Pb$ и др.) этот катализатор превосходит силикагелевый. Авторы предполагают, что активность фосфатного катализатора, как и силикагелевого, обусловлена наличием на его поверхности OH-групп, содержащих подвижный атом Н. В. Вассерберг

66890. **О свободной энергии, теплоте и энтропии адсорбционного вытеснения спиртов водой с поверхности окисного катализатора. Баландин А. А., Богданова О. К., Щеглова А. П.,** Докл. АН СССР, 1958, **118**, № 2, 312—314

Дегидрогенизация *н*-C_3H_7OH, *н*-C_4H_9OH, *н*-$C_6H_{13}OH$, а также их бинарных смесей с 34,2 и 17,1 мол.% воды изучена в проточной системе при 302—360° в присутствии окисного смешанного катализатора. Величины относительных адсорбционных коэф. воды z_4, вычисленные по ф-ле $z_4 = [(m_0/m) - 1]/[(100/p) - 1]$ (m_0 и m — соответственно скорости выделения водорода из чистого спирта и из его бинарной смеси с $(100 - p)$ мол. % воды), практически не зависят от природы исследованных спиртов и с повышением т-ры умень-

шаются от 3,7 до 0,9. Авторы считают, что это указывает на одинаковость абс. адсорбционных коэф. спиртов и на одинаковую ориентацию их молекул к поверхности катализатора. Из полученных данных вычислены термодинамич. функции адсорбционного вытеснения спиртов водой. С. Киперман

66891. **Механически смешанные бифункциональные катализаторы. Хиндин, Уэллер, Милс** (Mechanically mixed dual function catalysts. Hindin S. G., Weller S. W., Mills G. A.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 2, 244—245 (англ.)

Изучены превращения метилциклопентана (I) в проточной системе при 500° в присутствии бифункционального реформинг-катализатора (Al_2O_3, пропитанный хлороплатиновой к-той) и над катализаторами, приготовленными таблетированием механич. смесей следующих компонентов: Pt, нанесенной на силикагель, с силикагелем (K_1); Pt, нанесенной на силикагель, с синтетич. алюмосиликатным катализатором средней активности (K_2) или высокой активности (K_3). Активность K_1, а также синтетич. алюмосиликатов, взятых отдельно, незначительны; в то же время в присутствии смесей K_2 выход C_6H_6 17%, в присутствии K_3 63%. Поскольку превращение I в C_6H_6, повидимому, идет через метилциклопентен и циклогексен, т. е. требует присутствия катализатора, обладающего как дегидрирующей, так и кислотной функциями, авторы приходят к выводу, что для осуществления р-ции достаточно механич. смешения компонентов, обладающих этими функциями. Отмечено, что промежуточные продукты (в данном случае метилциклопентен) должны быть достаточно стабильными, чтобы диффундировать через газовую фазу от участков поверхности катализатора одного типа к участкам другого типа. С. Киперман

66892. **О влиянии состава газовой смеси на выход карбонильных соединений в реакции окисления пропилена над медным катализатором. Попова Н. И., Стукова Р. Н., Вермель Е. Е.**, Докл. АН СССР, 1957, 117, № 6, 1000—1002

Изучено окисление C_3H_6 в проточной системе при 350°, объемной скорости 2000 час$^{-1}$ и соотношениях $C_3H_6 : O_2$ от 4 до 30 на Cu-катализаторе (1,5% CuO на карбиде кремния). Выход карбонильных соединений (в расчете на пропущенный O_2) равен 23,4—48,8% и при малых конц-иях O_2 больше, чем при высоких конц-иях O_2. В расчете на исходный C_3H_6, напротив, выход возрастает при увеличении конц-ии O_2. При малых конц-иях O_2 активность катализатора значительно уменьшается во время работы, но снова может быть восстановлена при увеличении конц-ии O_2. Для получения воспроизводимых результатов катализатор подвергали периодич. обработке газовой смесью определенного состава. При соотношении $C_3H_6 : O_2 \leqslant 10$ выход карбонильных соединений устойчив, катализатор работает без регенерации 78 час. Карбонильные соединения содержат до 60—70% акролеина, а также формальдегид, ацетон и другие соединения, по-видимому, полимеры акролеина и метилглиоксаля (последний образуется за счет окисления самого C_3H_6, а не акролеина). С. Киперман

66893. **Контактное восстановление бензальдегида. Султанов А. С., Абидова М. Ф., Масленникова В. А.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 3, 787—791

Показана возможность использования сплавного Cu — Zn — Al-контакта для восстановления бензальдегида и бензилового спирта (I) в толуол в проточной системе при обычном давлении. В отсутствие H_2 I и фурфуриловый спирт дегидрируются в соответствующие альдегиды с образованием одновременно толуола и сильвана за счет H_2, выделяющегося во время р-ции. Восстановление бензальдегида на изученном контакте происходит непосредственно, без промежуточного образования I. Образующийся при этом спирт является продуктом параллельно идущего процесса гидрирования, который проходит преимущественно при т-рах ниже оптимальных т-р восстановления. В этих условиях спирты, способные дегидрироваться в альдегиды, могут переходить в углеводороды. Резюме авторов

66894. **Восстановление ацето- и бензофенона на цинк-медном катализаторе. Султанов А. С., Фрейдлин Л. Х., Абидова М. Ф.**, УзССР Фанлар Акад. ахбороти. Химия фанлари сер., Изв. АН УзССР. Сер. хим. н., 1957, № 4, 85—90 (рез. узб.)

Восстановление ацетофенона (I) и бензофенона (II) водородом изучено в проточной системе при 100—300° в присутствии скелетного Zn — Cu-катализатора. При 250—300° I превращается в этилбензол, а II — в дифенилметан с выходами соответственно 94,0 и 96,0—96—5%; при т-рах $\leqslant$ 200° выходы этих продуктов уменьшаются с параллельным образованием из I ацетофенонпинаколина, а из II — тетрафенилэтана. Выход ацетофенонпинаколина при 100° достигает 42,5% (в жидком катализате). Рассмотрен стадийный механизм процессов восстановления I и II, предполагающий образование промежуточной полугидрированной формы. С. Киперман

66895. **Исследование избирательности действия катализаторов. Сообщение I. Восстановление окиси мезитила и кротонового альдегида на цинковом катализаторе. Фрейдлин Л. Х., Султанов А. С., Абидова М. Ф.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 3, 378—380

На примере окиси мезитила и кротонового альдегида установлено, что цинковый контакт обладает уникальным свойством катализировать при атмосферном давлении и невысокой т-ре восстановление карбонильной группы, не затрагивая двойной связи C=C. При т-рах $\geqslant$ 100° р-ция осложняется процессом изомеризации образовавшегося непредельного спирта в насыщ. кетон. Резюме авторов

66896. **Избирательное гидрирование моносахаридов в многоатомных спиртов. Баландин А. А., Васюнина Н. А.**, Докл. АН СССР, 1957, 117, № 1, 84—87

С помощью энергетич. ур-ний мультиплетной теории катализа рассчитана сравнительная легкость протекания отдельных р-ций (гидрогенизации карбонильной связи моносахаридов, восстановления спиртовой группы и гидрогенолиза связи C—O, р-ции Канниццаро и образования уроновых к-т, а также гидрогенолиза связи C—C) при гидрировании моносахаридов и многоатомных спиртов над Ni-катализатором. Результаты расчетов, по мнению авторов, находятся в хорошем соответствии с опытными данными (РЖХим, 1958, 30310). В. Вассерберг

66897. **Кинетика каталитического восстановления перекисей и гидроперекисей. Сообщение 2. Гидрирование перекиси бензоила, третичнобутилпербензоата и гидроперекиси циклогексена. Баландин А. А., Фрейдлин Л. Х., Никифорова Н. В.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 2, 133—144

Гидрирование перекиси бензоила (I) в бензольном р-ре при 5—25° и *трет*-бутилпербензоата в спирт. р-ре при 6,5—35° в присутствии скелетного Ni-катализатора протекает по 1-му порядку; кажущиеся энергии активации ε (*ккал/моль*) равны соответственно 6,5 и 9,4. После предварительного насыщения катализатора водородом порядок р-ции гидрирования I в бензольном р-ре нулевой, ε = 7,2. Гидрирование гидроперекиси циклогексена в спирт. р-ре в присутствии скелетного Ni, а также Pt- или Pd-черней при 5—25° идет по нулевому порядку; для стадии гидрирования пе-

рекисной связи ε равны соответственно 5,0, 5,3 и 2,5, для стадии гидрирования двойной связи на Ni и Pt ε соответственно 7,3 и 14,4. Во всех случаях сначала гидрируется перекисная, а затем уже двойная связь, что, по мнению авторов, находится в согласии с выводами мультиплетной теории. Отмечено, что р-ции гидрирования перекисей могут служить каталитич. методом получения непредельных спиртов. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 7258. С. Киперман

66898. **Влияние скелетного никеля на углеводороды в условиях длительного контакта. Баландин А. А., Райк С. Е.,** Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 11, 1711—1715

Исследованы превращения C_6H_6, *н*-гептана, гексена-1, циклогептана и этилциклогептана над скелетным Ni-катализатором в закрытом сосуде в атмосфере N_2 или H_2 при 220° и временах контакта 75—480 мин. Найдено, что в этих условиях все испытанные в-ва распадаются с образованием C и H_2, причем глубина разложения зависит от природы реагирующего в-ва и варьирует от 0,39 до 5,32%. Наиболее устойчивым оказался C_6H_6. При превращении всех остальных в-в сначала наблюдается поглощение H_2 за счет гидрогенизации, а затем выделение H_2 при распаде молекулы. Замечено также образование незначительных кол-в газообразных углеводородов. В. Вассерберг

66899. **Влияние распределения платины на носителе в реакции гидрогенолиза углеводородов циклопентанового ряда. Го** (Effet de la dispersion du platine sur le support dans l'hydrogénolyse des hydrocarbures cyclopentaniques. Gault Francois G.), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 19, 1620—1623 (франц.)

Исследованы р-ции гидрогенолиза метилциклопентана (I) и 1,3-диметилциклопентана (II) в газовой фазе в автоклаве при 250—350° и давлениях H_2 (P_{H_2}) 30—70 *ат* над Pt-катализаторами, нанесенными на окись алюминия, с содержанием Pt 0,15—20%. Изомеризующего действия катализаторы не оказывают. Найдено, что при гидрогенолизе I отношение 2-метилпентан : 3-метилпентан ($R_2 = \beta/\gamma$) равно 2—2,5 и практически не зависит от % Pt, а отношение 3-метилпентан : *н*-гексан ($R_1 = \gamma/\alpha$) с увеличением процента Pt возрастает от 0,8 (для 0,15,0—0,6% Pt) до 5,5—6,0 (для 6—20% Pt). При гидрогенолизе II отношение 2,4-диметилпентан : 2-метилгексан ($R_2 = \gamma/\alpha$) заметно растет с увеличением процента Pt, тогда как отношение 2-метилгексан : 3-метилгексан ($R = \alpha/\beta$) почти не изменяется. Таким образом отношение скоростей разрыва третично-вторичной (CH—CH_2) и вторично-вторичной (CH_2—CH_2) связей в циклопентановом кольце сильно зависит от процентного содержания Pt в катализаторе (особенно в интервале 0,6—2% Pt), тогда как отношения скоростей разрыва однотипных связей примерно постоянны. В. Вассерберг

66900. **Спектроскопическое изучение кинетики изомеризации аллилбензола на пленках палладия. Шимулис В. И., Ягодовский В. Д., Грязнов В. М.,** Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 4, 237—249

Показано, что изомеризация аллилбензола в пропенилбензол катализируется пленками спектрально чистого Pd, практически не содержащими водорода и других газов. Обнаружено, что каталитич. активность пленок Pd становится более устойчивой во времени, если они конденсируются на нагретых до 300° стенках кварцевого реактора или выдерживаются при этой т-ре перед опытом. Разработана методика непрерывного спектроскопич. исследования кинетики каталитич. превращений на возогнанных в вакууме пленках металла, пригодная для всех случаев, когда один из реагентов сильно отличается от остальных по спектру поглощения. Исследована зависимость степени превращения аллилбензола от времени с помощью указанной методики. При давлениях аллилбензола 0,7—0,4 *мм* рт. ст. изомеризация протекает, как р-ция нулевого порядка, а при меньших давлениях порядок р-ции изменяется, приближаясь к первому. Изучена адсорбция пропенилбензола на пленке Pd и на стекле в условиях каталитич. опытов. Установлено, что адсорбция пропенилбензола не искажает порядка р-ции изомеризации аллилбензола. Определена зависимость скорости изомеризации аллилбензола от т-ры при 200—300°. Для двух пленок Pd, резко отличающихся по каталитич. активности, средние значения энергии активации близки к 12 *ккал/моль*. Предэкспоненциальные множители ур-ния Аррениуса, наоборот, оказались различными. На этом основании сделано предположение об однородности каталитически активных центров. Резюме авторов

66901. **Алкилирование галоидбензолов псевдобутиленом в присутствии катализаторов $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$. Завгородний С. В., Вахтин В. Г.,** Сб. тр. Воронежск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 1, 195—198

Взаимодействие псевдобутилена (I) с фторбензолом (II) и хлорбензолом (III) в жидкой фазе при 30—80° в присутствии катализаторов $BF_3 \cdot H_3PO_4$ (K-I) и $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ (K-II) приводит к образованию *п-втор*-бутилгалоидбензолов. В присутствии более активного катализатора K-1 выход *п-втор*-бутилфторбензола при 60° достигает 60,2%. II алкилируется легче, чем III; максим. выход *п-втор*-бутилхлорбензола с частичной полимеризацией I достигает при 60° 33,5%. Оптимальные соотношения II : I : K-I и III : I : K-II равны соответственно 5 : 1 : 0,5 и 3 : 1 : 0,3. С. Киперман

66902. **Применение этилалюминийбромида в качестве катализатора при реакции Фриделя — Крафтса. Груазло** (Emploi du bromure d'ethylaluminium comme catalyseur dans la reaction de Friedel et Crafts. Groizeleau Leone), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 9, 1223—1225 (франц.)

При действии этилалюминийбромида (I) на C_6H_6 образуются небольшие кол-ва гексаэтилбензола (II); в связи с этим изучены каталитич. действия I и $AlCl_3$ в р-ции Фриделя — Крафтса в условиях, наиболее благоприятствующих получению высокозамещенных продуктов. Найдено, что из C_6H_6 и бромистого этила (III) можно в присутствии I получать до 40% II, причем остаток почти полностью состоит из 4-х и 5-ти замещенных продуктов, тогда как в присутствии $AlCl_3$ или $AlBr_3$ выход II составляет всего ~ 1,5%. Сходные результаты получены также при исследовании р-ции между III и нафталином, причем в присутствии I замечено образование до 10% II. Механизм этой последней р-ции автор объясняет присоединением I в положение 1,4 с последующим отщеплением молекулы C_6H_6, образующей затем II. Выделить промежуточный продукт в чистом виде химич. путем не удалось, но полученные ИК-спектры, по мнению автора, подтверждают предложенный механизм. В. Вассерберг

66903. **Каталитические свойства железа и бинарных систем железа. III. О каталитической активности железа, карбида железа, нитрида железа и фосфидов железа в отношении гидрирования циклогексена. Ройен, Блумрих** (Katalytische Eigenschaften von Eisen und binären Systemen des Eisens. III. Über die katalytische Wirkung von Eisen, Eisencarbid, Eisennitrid und Eisenphosphiden auf die Hydrierung von Cyclohexen. Royen P., Blumrich W.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **293**, № 1—2, 5—32 (нем.)

Изучена каталитич. активность (КА) Fe, карбида Хегга (I), Fe_3C, Fe_2N и фосфидов Fe (II) при гидрировании циклогексена (III) при 200 и 250° в циркуля-

ционной установке при постоянном общем давл. 765 *мм* рт. ст. и давлении паров (p) III 38, 76 или 152 *мм* рт. ст. Уд. скорость гидрирования (v) над Fe (в *мл* H_2 в час на 1 $м^2$) составляет 109 при 200° и p 76 *мм* рт. ст. и падает до 31 при повышении т-ры до 250°. Рентгеноструктурный и хим. анализы, а также кинетич. данные показывают, что Fe_2N в условиях гидрирования III быстро превращается в α-Fe с выделением всего N в виде NH_3. II каталитически неактивны. I неактивен при 200°, но обнаруживает КА при 250° ($v = 20$ *мл/час* на 1 $м^2$ при p 76 *мм* рт. ст.), несколько снижающуюся при последующем понижении т-ры до 200° ($v = 17$ *мл/час* на 1 $м^2$). Fe_3C, каталитически неактивный при 200°, при 250° обнаруживает незначительную КА. Результаты исследования показывают, что «активирование» I и Fe_3C вызвано частичным восстановлением их поверхности при 250°; на восстановленной поверхности, по мнению авторов, H_2 преимущественно расходуется на гидрирование III. Отрицательный температурный коэф. для гидрирования III над Fe объясняется авторами значительным уменьшением адсорбции H_2 на Fe при повышении т-ры. Высказано предположение, что положительный температурный коэф. гидрирования над I обусловлен отличием структуры слоя Fe, образующегося на поверхности активированного I, от структуры α-Fe. Авторы считают, что активность I в синтезе Фишера — Тропша связана с его способностью легко активироваться под действием H_2. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 35481. М. Сахаров

66904. Окись цинка как катализатор дегидрирования этилбензола. Вагала, Выроубал (Kysličník zinečnatý pro katalytickou dehydrogenaci ethylbenzenu. Váhala Josef, Vyroubal Čestmír), Chem. listy, 1957, 51, № 9, 1593—1604 (чешск.); Collect. czechosl. chem. commun., 1958, **23**, № 5, 804—817 (нем.; рез. русск.)

Исследовано влияние метода приготовления ZnO, применяемой для дегидрогенизации этилбензола, на ее сорбционную способность, каталитич. и механич. свойства и определены оптим. условия получения ZnO. Karel Setínek

66905. О каталитической активности комплексов металлов с фталоцианином. Ямасина, Хаякава, Косо кагаку симподзиуму, Sympos. Enzyme Chem., 1953, 8, 92—93 (японск.)

66906. Природа алюмосиликатных катализаторов. Грей (The nature of silica-alumina catalysts. Gray Thomas J.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 10, 1341—1343 (англ.)

Проведено термографич. и рентгенографич. исследование ряда синтетич. алюмосиликатных катализаторов высокой степени чистоты, содержащих 0—100% Al_2O_3. На термограммах между 970—1050° обнаружен максимум, двойной для катализаторов состава 5—30% Al_2O_3 и ординарный при более высоком содержании Al_2O_3. Подобный максимум, соответствующий образованию γ-Al_2O_3 из квазиаморфной формы, наблюдается при 980° и для чистой Al_2O_3, но высота его сильно возрастает от присутствия даже небольших кол-в SiO_2. Все исходные образцы рентгеновски аморфны, образование γ-формы обнаружено для чистой Al_2O_3 при 980°, для алюмосиликатов — при более низких т-рах. Для катализаторов, содержащих 3—30% Al_2O_3, в интервале 6—950° найдена новая фаза X-Al_2O_3, по предположению автора, представляющая собой полуинвертированную водно-алюминиевую шпинель. По положению и относительной интенсивности линий X-Al_2O_3 соответствует Θ-Al_2O_3 (Stumpf H. C. и др., Industr. and Engng Chem., 1950, 52, 1396). При дальнейшем нагревании эта шпинель переходит в муллит, хотя последний образуется из чистой Al_2O_3 лишь при 1200°. При исчезновении X-Al_2O_3 почти полностью пропадает и каталитич. активность. Отсюда автор заключает, что каталитически активной является не полностью дегидратированная γ-Al_2O_3, а полуинвертированная шпинель (аква-алюминат) или зародышевая муллитовая фаза, характеризующаяся наличием протонов на некоторых октаэдрич. плоскостях. В. Вассерберг

66907. Каталитическая активность алюмосиликатов, обработанных щелочью. II. Антипина Т. В., Исаев О. В., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 9, 2078—2084 (рез. англ.)

Установлено, что обработка алюмосиликатных катализаторов и окиси алюминия щелочью приводит к резкому снижению выхода C_2H_4 при дегидратации спирта, в то время как максим. выход эфира на всех изученных образцах не зависит от кол-ва адсорбированной щелочи, а зависит от первоначально взятого катализатора и т-ры. Обнаружено, что группа ONa, образующаяся на катализаторе при обработке его щелочью и связанная как с атомом Al, так и с атомом Si, ведет дегидратацию спирта до эфира. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 3907. Резюме авторов

66908. Исследование реакции гидрохлорирования этилена на алюмосиликатном катализаторе. Нагиев М. Ф., Мамедова А. Д., АзэрбССР элмлэр Акад. хэбэрлэри, Изв. АН АзербССР, 1957, № 4, 17—32 (рез. азерб.)

Изучено гидрохлорирование C_2H_4 над промышленным шариковым алюмосиликатным катализатором в проточной установке при атмосферном давлении, т-рах 150—300°, объемной скорости 15—100 час.$^{-1}$ и варьировании соотношения HCl : C_2H_4 от 0,5 до 2. Найдено, что при повышении т-ры выход C_2H_5Cl проходит через максимум при 275°. При этой т-ре, 1,5-кратном избытке HCl и объемной скорости 25—30 час.$^{-1}$ достигнута максим. степень гидрохлорирования C_2H_4 (30%) при максим. производительности катализатора (23,7 *г/л* катализатора в час). Катализатор обладает высокой стабильностью и, по мнению авторов, представляет интерес для промышленного использования. В. Вассерберг

66909. Контактные превращения 1,1-диэтилциклогексана и 1-этил-1-пропилциклогексана над платинированным углем. Хромов С. И., Баленкова Е. С., Трещова Е. Г., Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 3, 191—198

Исследованы превращения 1,1-диэтилциклогексана (I) и 1-этил-1-пропилциклогексана (II) над 10%-ным Pt-углем при 320° в проточной установке при $p = 1$ *ат* и объемной скорости 0,2 час.$^{-1}$. Из I получены (в %): толуол ~ 3, этилбензол ~ 62, *о*-диэтилбензол ~ 12, нафталин ~ 23; общая глубина разложения I 88%. Из II получены (в %): пропилбензол ~ 34, этилбензол ~ 29, *о*-этилпропилбензол ~ 11, α-метилнафталин ~ 10, *о*-метилэтилбензол ~ 5, *о*-метилпропилбензол и *о*-диэтилбензол ~ 6%, толуол ~ 4 и *о*-ксилол ~ 1, при общей глубине превращения II ~ 78%. В. Вассерберг

66910. Каталитическая гидрогенизация в жидкой фазе. Прайс, Шивец (Catalytic liquid-phase hydrogenation. Price R. H., Schiewetz D. B.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 5, 807—812 (англ.)

Гидрогенизация циклогексена при 10—40° изучена в присутствии Pt-катализатора, нанесенного на окись алюминия (5% Pt), в токе H_2, проходящего через р-р C_6H_{10} в C_6H_{12}. При давлении H_2 530—850 *мм* рт. ст. р-ция протекает по нулевому порядку относительно C_6H_{10} и 1-му порядку относительно H_2. С увеличением кол-ва катализатора скорость р-ции V сначала возрастает, а затем остается постоянной. Увеличение скорости потока H_2 от $1 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ моль/сек резко повышает V. Увеличение скорости перемешивания V_n от 600 до 2500 об/мин. вызывает увеличение V; кажу-

щаяся энергия активации E (*кал/моль*) при $V_n = 1300$ равна 4800, при $V_n = 2500$ $E = 12\,800$. Изменение формы реакционной колбы и конструкции мешалки влияют на V. Отмечено существенное влияние факторов переноса на V. С. Киперман

66911. **Гидрогенизация нафталина. Аккерман** (A naftalin hidrogénezése. Ackermann László), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1956, 8, № 1, 95—108 (венг.)

66912. **Образование FeC в катализаторе синтеза углеводородов. Лау, Ван-ден-Берг, Феррейра, Пинар** (Appearance of FeC in a hydrocarbon synthesis catalyst. Louw J. D., Van Den Berg J. P., Ferreira L. C., Pienaar J. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5899—5902 (англ.)

Рентгенографич. анализом показано, что в Fe-катализаторе синтеза Фишера — Тропша при проведении синтеза появляется кристаллич. фаза FeC, на образование которой ранее уже указывали другие авторы (Eckstrom H. C., Adcock W. A., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 1042). Наличие FeC в катализаторе подтверждено хим. анализом. В. Фролов

См. также раздел *Производство катализаторов и сорбентов* **и рефераты:** Реакционная способность и строение 66753, 69599. Кинетика и механизмы р-ций 66746, 66749, 66943, 66966, 66980, 66982, 67421—67433, 67746, 67801, 69600, 69611, 69613, 69627. Гетерогенный катализ: органич. 67449. Произ-во и св-ва катализаторов 68327, 69507. Каталитич. процессы 67746, 68763, 68764. Др. вопр.: адсорбция 67001

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ФОТОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

66913. **Реакции, включающие электронно-возбужденный кислород. Гилл, Лейдлер** (Reactions involving electronically-excited oxygen. Gill E. Kerry, Laidler K. J.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 1, 79—88 (англ.)

Рассмотрен ряд р-ций, проходящих через электронно-возбужденные состояния молекулы O_2. На основании анализа опытных данных по эффективности дезактивации посторонними газами электронно- и колебательно-возбужденных молекул O_2^* авторы заключают, что тушение флуоресценции Hg (2537 A) молекулярным O_2 происходит по р-ции $Hg^*(^3P_1) + O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow Hg(^1S_0) + O_2(^3\Sigma_n^+)$. К этому же выводу приводит построение корреляционных диаграмм линейного комплекса HgO_2; при этом при увеличении расстояния Hg — O происходит последовательное пересечение состояния $^3\Sigma_g^-$ молекулы O_2 в комплексе HgO_2^* с состояниями $^1\Sigma_g^+$, $^1\Delta_g$, $^3\Sigma_g^-$ свободной молекулы O_2. В этой же последовательности уменьшаются вероятности электронных переходов при столкновении $Hg^* + O_2$. Обсуждается механизм р-ции горения CO через состояние $^3\Pi\ CO_2^*$, приводящего к появлению молекул $O_2^*(^3\Sigma_n^-)$ и $O_2^*(^1\Sigma_g^+)$ в продуктах р-ции. Приведены доказательства того, что в р-циях $O + O_3 \rightarrow 2O_2^*$, $O_2^* + O_3 \rightarrow 2O_2 + O$ молекула O_2^* находится в состоянии $^1\Sigma_g^+$. Е. Никитин

66914. **Длинноволновый предел при фотоокислении бутена-1 двуокисью азота. Сато, Цветанович** (Long-wavelength limit of photooxidation of butene-1 by nitrogen dioxide. Sato S., Cvetanovic R. J.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 1, 279—281 (англ.)

Изучено фотохим. окисление бутена-1 атомами O, источником которых служило фотохим. (3660, 3906, 4047 и 4358 A) разложение O_2 в кварцевом сосуде объемом 300 *см*³ при давл. 1—30 *мм* рт. ст. При малых превращениях основными продуктами р-ции являются α-окись бутена и *н*-бутаналь; продуктов нитрования не обнаружено. Найдено, что λ 4047 A является нижней границей, при которой наблюдается окисление. Энергия фотона при этой λ сравнима с энергией диссоциации NO_2 на NO и атомы O. Выход продуктов пропорционален интенсивности света. А. Гагарина

66915. **Магнетохимическое изучение фоторазложения *п*-(N,N-диметиламино)-бензолдиазонийхлорида. Будро, Буле** (A magnetic study on the photodecomposition of *p*-(N,N-dimethylamino)-benzenediazonium chloride. Boudreaux E. A., Boulet E.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 7, 1588—1590 (англ.)

Путем измерений магнитной восприимчивости (χ) 10%-ных р-ров *п*-(N,N-диметиламино)-бензолдиазонийхлорида + $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ при облучении их светом Hg-лампы показано, что под действием УФ-радиации в р-рах образуются свободные радикалы. χ измерялась при помощи аналитич. весов и магнита с напряженностью поля 4985 *гс*. Конц-ии свободных радикалов в буферных р-рах с pH 1,7 и 3,5 равны соответственно $7{,}3 \cdot 10^{-4}$ и $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ *M*, а в небуферном р-ре с pH 3,5 $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ *M*. Г. Королев

66916. **Газофазная фотохимия *транс*-метилпропенилкетона. Толберг, Питс** (Vapor-phase photochemistry of trans- methyl propenyl ketone. Tolberg R. S., Pitts J. N., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1304—1309 (англ.)

При 25—275° масс-спектрометрически и методом ИК-спектров изучен газофазный фотолиз *транс*-метилпропенилкетона (I) при давл. (*P*) 2,5—38 *мм* рт. ст. и различных длинах волн облучающей радиации. I синтезирован из $Cd(CH_3)_2$ и кротонилхлорида (Brown H. C., J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 1325; Cason J., Chem. Revs, 1947, 40, 15). I значительно более стабилен по отношению к фотохим. диссоциации с образованием радикалов, чем алифатич. кетоны. При 25° и λ 3130—2380 A, а также при 25—275° и λ 3130 A происходит лишь превращение I в *цис*-изомер. При т-ре $> 125°$ и λ 2380 A I распадается с образованием неконденсирующихся продуктов. Квантовый выход (Φ) CO при 275° и $P < 10$ *мм* рт. ст. больше единицы; Φ для 2-бутена, CH_4, пропена, C_2H_6 уменьшается в порядке их перечисления. При 200—275° Φ для CO, C_4H_8, C_3H_6 и CH_4 прямо пропорционален *P* и не зависит от интенсивности облучения. Отношения $C_4H_8 : CO$, $C_3H_6 : CO$ и $CH_4 : CO$ не зависят от *P*. В конденсированных продуктах фотолиза I обнаружен метилизобутилкетон. По мнению авторов, молекула I под действием света переходит в возбужденное состояние и затем либо дезактивируется, либо распадается с образованием CH_3, CO и $CH_3CH{=}CH$ (II), или же реагирует с I, давая *цис*-изомер; р-ции I с радикалами CH_3 и II приводят к образованию наблюдавшихся продуктов фотолиза I и CH_3CO, который быстро распадается, регенерируя активный центр CH_3; обрыв цепей происходит при р-циях $2CH_3 \rightarrow C_2H_6$; $2\ II \rightarrow C_6H_{10}$; $CH_3 + II \rightarrow C_4H_8$. Обсуждены относительные величины констант скоростей отдельных элементарных стадий. Приведено сравнение полученных результатов с литературными данными по фотолизу кротонового альдегида. Г. Королев

66917. **Влияние примесей на скорость реакций получения гексахлорана. Кривонос Ф. Ф.** (Вплив домішок на швидкість реакції добування гексахлорану. Кривонос Ф. Ф.), Наук. зап. Сумськ. держ. пед. ін-т, 1957, 7, 69—83 (укр.)

Для выяснения влияния примесей на скорость фотохим. хлорирования C_6H_6 целесообразно использовать величину константы скорости р-ции. Исследовано тор-

мозящее действие O_2 и воздуха; установлены колич. характеристики этого процесса. Примеси H_2O существенно не влияют на скорость р-ции. Из резюме автора

66918. **Кинетика и механизм фотоокисления алкидных смол. Миллер** (Kinetics and mechanism of alkyd photooxidation. Miller C. D.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 1, 125—128 (англ.)

Исследовано фотоокисление пленок (толщина 1 μ), полученных из алкидной смолы (алкид из льняного и тунгового масла; кислотное число 18, без сиккатива) при облучении кварцевой Hg-лампой ($\lambda > 2000$, нефильтрованный свет), >2500, >2950 и >3500 А). Скорость деградации определялась по уменьшению толщины пленки (интерферометрич. методом) и с помощью ИК-спектроскопии. Скорость эрозии (СЭ) приблизительно пропорциональна интенсивности света, причем это соотношение соблюдается при всех длинах волн. Квантовый выход (10^{-7} А/эйнштейн) при $\lambda > 2000—2950$ А ~ 1, при $\lambda > 3500$ А 1,45. При облучении пленки коротковолновым УФ-светом процесс идет только на поверхности пленки и СЭ не зависит от толщины образца (р-ция нулевого порядка). В случае длинноволнового УФ-света процесс идет в объеме и СЭ в начальной стадии пропорциональна исходному объему образца (р-ция 1-го порядка), причем в ходе облучения происходит непрерывное уменьшение константы скорости процесса, что указывает на увеличение стабильности полимера в ходе облучения. ИК-спектроскопич. исследования показали, что при облучении длинноволновым светом ароматич. группы более стабильны, чем алифатич., так что распад их происходит, по мнению автора, в результате вторичных р-ций. При облучении нефильтрованным светом фотолизу подвергаются преимущественно ароматич. группы. А. Праведников

66919. **Радиационная химия. Бертон** (Radiation chemistry. Burton Milton), Rec. Chem. Progr., 1958, 19, № 1, 13—21 (англ.)

66920. **Исследования радиолиза смесей органических растворителей. Магат, Буби, Шапиро, Жислон** (Contribution à l'etude de la radiolyce de melanges de solvants organiques. Magat Michel, Bouby L., Chapiro A., Gislon N.), Z. Elektrochem., 1958, 62, № 3, 307—311 (франц.)

Определенные с помощью дифенилпикрилгидразила радиационные выходы (*G*) радикалов при радиолизе смесей $CHCl_3—C_6H_6$ (I), $CCl_4—C_6H_6$ (II), $C_6H_5Cl—C_6H_6$ (III) и $C_6H_5Cl—CHCl_3$ (IV) отклоняются от величин, соответствующих правилу аддитивности. Для первых двух бинарных систем кривые *G* — состав имеют *S*-образную форму, указывающую на сенсибилизирующее действие галоидных алкилов и защитное действие C_6H_6. Выходы радикалов при радиолизе III характеризуются положительным отклонением от линейной зависимости, а в случае IV — отрицательным, что соответствует сенсибилизирующему действию C_6H_5Cl относительно C_6H_6 и защитному действию относительно $CHCl_3$. Авторы объясняют *S*-образную форму кривых для I и II переносом энергии как от галоидных алкилов к C_6H_6, так и от C_6H_6 к галоидным алкилам. Возбужденные молекулы галоидных алкилов, передающие энергию, находятся на более высоком уровне возбуждения, чем возбужденные молекулы, воспринявшие энергию от C_6H_6. На основании предложенной схемы получено кинетич. ур-ние, включающее 4 независимые константы. В. Кронгауз

66921. **Характеристики пластических сцинтилляторов. Базил** (Characteristics of plastic scintillators. Basile Louis J.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 801—806 (англ.)

Изучена флуоресценция ряда ароматич. люминофоров (главным образом производных оксазола) в поливинилтолуоле под действием γ-лучей Cs^{137}. Образцы получались термич. полимеризацией мономера при 126° в присутствии добавок люминофоров. Повышение т-ры полимеризации до 146° увеличивает выход флуоресценции. Из исследованных люминофоров наибольший выход света дают 4,4-дифенилстильбен (I) и 2,5-дифенилоксазол. Введение в изученные пластич. сцинтилляторы 2—4% *n*-терфенила (II) и 2-фенил-5-(4-дифенил)-1,3,4-оксадиазола (III) в качестве сенсибилизирующих компонентов значительно повышает выход флуоресценции. Наилучшие результаты дает смесь I и III. Добавки дифенилртути оказывают сильное тушащее действие. Определены спектры флуоресценции сцинтилляторов под действием УФ-света. Добавки II и III не смещают положение максимума свечения. В. Кронгауз

66922. **Передача энергии в растворах твердых пластиков. Авиви, Уэйнреб** (Transfer of entrgy in solid plastic solutionc. Avivi P., Weinreb A.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 716—720 (англ.)

Изучена сенсибилизированная флуоресценция 2,5-дифенилоксазола (I) и антрацена (II) в стироле (III), полистироле (IV) и р-рах IV в этилацетате (V) под действием γ-лучей и УФ-света. Эффективность передачи энергии (ЭПЭ) к I в IV значительно выше, чем в III, и возрастает с повышением конц-ии I. При конц-ии I в IV ~ 10 *г/л* ЭПЭ достигает предельного значения. С ростом степени полимеризации ЭПЭ к I, пройдя через минимум, также возрастает до предельной величины. Р-ры в V готовились как растворением IV, полученного при полимеризации в присутствии I и II (р-р А), так и растворением IV, полученным в отсутствие люминофоров, и последующим растворением I или II (р-р В). ЭПЭ в р-рах ниже, чем в твердом полимере. ЭПЭ в р-рах В такая же (для I) или выше (для II), чем в р-рах А. Это свидетельствует о межмолекулярном переносе энергии и отсутствии заметной передачи энергии вдоль полимерной цепи. Более высокая ЭПЭ к II в р-рах В по сравнению с р-рами А объясняется, по мнению авторов, тем, что в р-рах А молекулы II входят в полимерную цепь и обладают меньшей подвижностью, чем в р-рах В. Одинаковая ЭПЭ к I в р-рах А и В связана с тем, что он не взаимодействует с полимерными радикалами. Интенсивность флуоресценции, индуцированной УФ-светом, поглощаемым непосредственно молекулами II, в р-рах А выше, чем в р-рах В. Авторы объясняют это меньшим концентрационным тушением в р-рах А по сравнению с р-рами В, связанным с меньшей подвижностью флуоресцирующих молекул. В. Кронгауз

66923. **Закон взаимозаменимости для рентгеновских лучей. Часть II. Неприменимость в области обращения. Эрлик** (Reciprocity law for x-rays. Part II: Failure in the reversal region. Ehrlich Margarete), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 10, 801—804 (англ.)

См. РЖФиз, 1957, 24306. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 7267. О. Г.

66924. **Образование йодистого тиронина из дийодтирозина под действием ультразвука. Бланке, Мунье, Меньель** (Formation d'iodothyronine à partir de diiodotyrosine sous l'action des ultrasons. Blanquet Paul, Mounier Jean, Meyniel Garston), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 13, 2058—2060 (франц.)

Р-ры дийодтирозина (pH 1,5; 4; 6,8; 8) подвергались действию ультразвука (250 *кгц*, 6 *вт/см²*). Возникающее соединение метилось путем обмена с J^{131}, добавленным в систему. Различные йодсодержащие соединения идентифицировались хроматографически. В неозвученных р-рах добавка J^{131} не вызывает возникновения йодистого тиронина (I). При озвучивании р-ров

с pH 4 и 1,5 возникает I. Условия опыта не исключают возможности образования I в больших кол-вах при бо́льших pH. Б. Кудрявцев

66925. **Разложение галоидсодержащих органических соединений при действии ультразвуковых волн. I. Механизм разложения четыреххлористого углерода в присутствии воды. Пракаш, Сривастава** (Decomposition of organic halogen compounds by ultrasonic waves. I. Mechanism of the decomposition of carbon tetrachloride in presence of water. Prakash S., Srivastava S. C.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 208, № 1—2, 127—130 (англ.)

Исследовалось действие ультразвука (2100 *кгц*, излучатель — титанат Ba) на водн. р-ры CCl_4. Электропроводность р-ра изменяется при 24-минутном озвучивании от $13{,}328 \cdot 10^{-4}$ до $46{,}240 \cdot 10^{-4}$. Измерение кол-ва выделяющегося Cl_2 при различной конц-ии CCl_4 приводит к следующей схеме р-ций: $2CCl_4 \rightarrow C_2Cl_6 + 2Cl$; $CCl_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4HCl$; $CCl_4 + H_2O \rightarrow CO + Cl_2 + 2HCl$. При больших конц-иях CCl_4 р-ции, протекающие при озвучивании, включают образование гексахлорэтана (обнаружен качественно) или полимеров на его основе. Б. Кудрявцев

См. также: Фотохимия 66541, 69601, 69604. Радиац. химия 67350, 69594, 69595, 69605, 69608, 69614, 69622—69624. Приборы и методы 67783

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

66926. **Микродиффузия органических кислот от C_1 до C_5. Маршалл, Фокс** (Microdiffusion of C_1 through C_5 organic acids. Marshall Lawrence M., Fox Francis T.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 1, 140—143 (англ.)

Измеряли скорость микродиффузии (СМД) органич. к-т: HCOOH (I), CH_3COOH (II), C_2H_5COOH (III), C_3H_7COOH (IV), $(CH_3)_2CHCOOH$ (V), C_4H_9COOH (VI), $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ (VII), $C_2H_5CH(CH_3)COOH$ (VIII) и $(CH_3)_3CCOOH$ (IX) — в водн. и неводн. р-рах и определяли процент к-ты, оставшейся в р-ре после диффузии, путем титрования 0,0015 н. едким натром с тимоловым синим. 2-компонентные смеси перед титрованием подвергались хроматографич. разделению на 3-*г* колонке, заполненной силикагелем, методом градиентного элюирования (Donaldson K. O. и др., Analyt. Chem., 1952, 24, 773). В водн. р-рах СМД пропорциональна длине углеродной цепи к-ты. Для нормальных и разветвленных изомеров (IV—V и VI—IX) СМД относятся, как скорости их улетучивания с паром, описываемые константами Дюкло; СМД тем больше, чем больше разветвлена цепь. Та же зависимость получена для 2-компонентных смесей. Рост т-ры от 23 до 30° эквивалентен уменьшению времени встряхивания ячейки от 2 до 1 часа. Увеличение исходной конц-ии к-ты в р-ре повышает ее СМД. В неводн. р-рах I, II и III СМД относятся, как давления паров этих в-в в чистом состоянии; предложен метод идентификации I, II и III путем измерения их СМД в нескольких неводн. р-рителях. В. Любимов

66927. **Скорость ультразвуковых волн в растворах электролитов. Пракаш, Сривастава** (Velocity of ultrasonic waves in solutions of electrolytes. Prakash Satya, Srivastava, Satish Chandra), Indian J. Phys., 1958, 32, № 2, 62—65 (англ.)

Считая, что колебательное движение частичек при распространении звуковой волны в р-ре обусловлено действием обычного давления p, наблюдаемого в отсутствие диссоциации и добавочного давления, обусловленного электростатич. силами, действующими между ионами, получено выражение для скорости звука в р-ре: $v^{1/2} = p / (2Id)^{1/2} + BZ_i^2 2\mu / D^2T (Id)^{1/2}$ (1), где $B = N^2\varepsilon^4 / (1000 \cdot 2\sqrt{2R})$, N — число Авогадро, ε — заряд электрона, R — газовая постоянная, D — диэлектрич. постоянная, I — интенсивность звука, d — плотность р-ра, μ — ионная сила, Z_i — валентность иона, T — абс. т-ра. Эксперим. данные для водн. р-ров $ZnSO_4$ и $MgSO_4$ указывают на линейную зависимость $[vd]^{1/2}$ от μ, что согласуется с (1), если считать p постоянным. Б. Кудрявцев

66928. **Термодинамические свойства электролитов в неводных растворах. Измайлов Н. А., Александров В. В., Иванова Е. Ф.,** Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1957, 95, Тр. Хим. фак. и Н-и. ин-та химии ХГУ, 18, 5—24

Показано, что линейная зависимость коэф. активности от $1/D$ соблюдается только до 80 мол.% неводн. р-рителя, по-видимому, из-за пересольватации ионов. При содержании $<80\%$ неводн. р-рителя сольватные оболочки ионов состоят только из молекул воды, и измерение энергии сольватации связано с диэлектрич. свойствами среды. Для р-рителей с высокой диэлектрич. проницаемостью главную роль играет эффект сольватации. Сольватационный эффект тем больше, чем больше мол. вес р-рителя. Установлено, что изменение энергии ионов солей при переходе от бесконечно разб. р-ра в неводн. р-рителе к такому же р-ру в воде (первичный эффект среды) является функцией не только диэлектрич. свойств р-рителя, но и индивидуальных свойств молекул р-рителя, входящих в сольватную оболочку ионов. Для ионов к-т первичный эффект среды определяется, кроме того, различиями в основностях неводн. р-рителя и воды. Показано, что изменение основности р-рителя особенно проявляется при действии малых добавок воды, когда все изменения энергии ионов связаны лишь с р-цией обмена протона. На основании расчетных и эксперим. данных доказано, что характер зависимости активности электролитов в неводн. и смешанных с водой р-рителях определяется межионным электростатич. взаимодействием, ионной ассоциацией и сольватацией ионов. Количественно оценено также влияние ассоциации на величину коэф. активности для р-рителей с низкой диэлектрич. проницаемостью. Ассоциация ионов изменяет характер этой зависимости, что приводит к отсутствию минимума на кривой $(\lg\gamma, \sqrt{m})$. См. также РЖХим, 1958, 35515. М. Сурова

66929. **Термодинамика хлористоводородной кислоты в смесях этилового спирта и воды. VI. Термодинамические свойства и ионная сольватация хлористоводородной кислоты в стандартном состоянии. Оива** (Oiwa Tsuneo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 6, 775—779 (японск.)

Сообщение V см. РЖХим, 1958, 49534.

66930. **Приложение теории солевых эффектов Дебая. Барановский, Сарновский** (Rozszerzenie teorii efektów solnych Debye'a. Baranowski Bogdan, Sarnowski Maciej), Roczn. chem., 1958, 32, № 1, 135—138 (польск.; рез. англ.)

Для распространения ур-ния осмотич. давления р-ров, содержащих электролит и неэлектролит (Debye P., McAulay J., Phys. Z., 1925, 26, 22), на случай антираулевых р-ров (РЖХим, 1956, 50331, 77533) предложено использовать уточненные выражения для осмотич. давления электролита и неэлектролита (РЖХим, 1957, 3890) и применять исправленные значения конц-ии неэлектролита при расчете совместного

влияния молекул электролита и неэлектролита на осмотич. давление р-ра. Б. Каплан

66931. Явления ионной сольватации в растворах. I. Влияние полярных молекул на реакционную способность сольватированных молекул воды. Вада, Ито (Wada Goro, Ito Chikako), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 5, 622—626 (японск.)

66932. Буферное действие. Ружо (Effet tampon. Rougeot L.), Inform. scient., 1957, **12**, № 5, 154—157 (франц.)

Популярная статья. Рассмотрены: значение буферного действия (БД); БД по отношению к ионам H+ и к ионам OH−; буферная емкость; БД и разбавление р-ров. А. Шейнин

66933. Расчеты противоточного разделения слабых кислот и оснований. Митчнер, Паркс (Calculations on the countercurrent separation of weak acids and bases. Mitchner Hyman, Parks Lloyd), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, **45**, № 8, 546—548 (англ.)

Для оптимального разделения двух в-в путем противоточного распределения необходимо, чтобы в-ва, подлежащие разделению, обладали линейной изотермой распределения. Рассчитывается, с какой степенью чистоты произведено разделение. М. Сурова

66934. Электропроводность некоторых электролитов в водных растворах сахарозы и маннита при 25°. Стокс, Стокс (The conductances of some electrolytes in aqueous sucrose and mannitol solutions at 25°. Stokes Jean M., Stokes R. H.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 4, 497—499 (англ.)

Измерена при 25° электропроводность Λ $MgCl_2$, $CaCl_2$, $LaCl_3$, йодистого тетра-(*н*-амил)-аммония и $HClO_4$ в 10 и 20%-ных водн. р-рах сахарозы (I), HCl — в 10, 20 и 40%-ных водн. р-рах I, KCl — в 10, 20, 40 и 60%-ных водн. р-рах I, KCl, KBr, KJ, KNO_3, NaCl, NaBr, LiCl, $AgNO_3$, HCl — в 10%-ных водн. р-рах маннита (II) и экстраполяцией к бесконечному разбавлению определена предельная эквивалентная электропроводность Λ°. При измерении Λ HCl в р-рах I влияние инверсии I элиминировано путем экстраполяции полученных результатов к нулевому значению времени. Сделанный в предыдущей работе (РЖХим, 1957, 30115) вывод о независимости в первом приближении отношения Λ для водн. р-ра к Λ° для смешанного р-ра от природы электролита справедлив только по отношению к ионам малого диаметра. С ростом диаметра ионов это отношение приближается к отношению текучестей соответствующих р-ров. С другой стороны, из сравнения данных для р-ров I и II следует, что Λ° данного электролита не является функцией только вязкости р-ра η. В конц. р-рах I наблюдаются большие отклонения от правила Вальдена: величина Λ°η для KCl в воде и в 10, 20, 40, 60%-ных р-рах I соответственно равна 1 и 1,076; 1,200; 1,705, 3,430. Большим постоянством отличается эмпирич. функция $\Lambda^\circ\eta^{0,7}$, для которой соответствующие значения равны 1 и 0,991; 0,988; 1,007; 1,067. В. Рабинович

66935. Растворы в серной кислоте. Часть XXIV. Электропроводность, криоскопия и измерения плотности растворов в дидейтеросерной кислоте. Флауэрс, Гиллеспи, Обридж, Соломонс (Solutions in sulphuric acid. Part XXIV. Electrical conductivity, cryoscopic, and density measurements on solutions in dideuterosulphuric acid. Flowers R. H., Gillespie R. J., Oubridge J. V., Solomons C.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 667—674 (англ.)

На основании криоскопич. данных рассчитаны: константа самодиссоциации D_2SO_4 $K_D = [D_3O^+][DSO_4^-][D_2S_2O_7]$; константа диссоциации D_2O как основания $K_B = [D_3O^+] \times [DSO_4^-][D_2O]$; кислотная константа диссоциации дидейтеродисульфокислоты $D_2S_2O_7$ в D_2SO_4 K_A; константа автодейтеролиза D_2SO_4 K_{AD} и константа ионной самодегидратации D_2SO_4 $K_{CD} = [D_3O^+][DS_2O_7^-]$ соответственно равные: $5,1 \cdot 10^{-7}$ *моль*^{3} *кг*$^{-3}$; 0,23; $2,4 \cdot 10^{-3}$ и $K_{AD} = K_{CD} = 4 \cdot 10^{-5}$ *моль*^{2}*л*$^{-2}$. Исследована также ионизация нитротолуола в D_2SO_4; при 25° для системы $D_2O + SO_3$ в области составов, близких к D_2SO_4, а также для р-ров $KDSO_4$ и $NaDSO_4$ в 100%-ной D_2SO_4 измерены уд. электропроводность ϰ, точка замерзания (ТЗ) и плотность *d*. ϰ для системы $D_2O + SO_3$ и для р-ров $KDSO_4$ измерены при 10 и 40°. Значения ϰ, ТЗ и *d* собраны в таблице. Для D_2SO_4 ТЗ, криоскопич. постоянная, ϰ и *d* соответственно равны: 14,35 ± 0,02°; 6,5 ± 0,1 *град моль*$^{-1}$ *кг*, $2,568 \cdot 10^{-3}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ и 1,8573. Часть XXIII см. РЖХим, 1958, 31850. Н. Хомутов

66936. Об ионной диссоциации нитрата серебра в абсолютном спирте. Кикиндаи (Sur la dissociation ionique du nitrate d'argent danc l'éthanol obsolu. Kikindai Marthe), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 11, 1683—1685 (франц.)

В ранее описанных условиях (РЖХим, 1958, 56856) определены эквивалентные электропроводности $1,3 \cdot 10^{-1}$—$2 \cdot 10^{-4}$ н. р-ров $AgNO_3$ (I) в абс. спирте при т-рах 15—45°. Графически и методом наименьших квадратов определены (Fuoss R. M., Shedlovsky T., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 1946) предельные эквивалентные электропроводности Λ_0 и константы диссоциации *K* I. Λ_0 при 15 и 45° соответственно равна 34,1 и 59,4. Зависимость *K* от абс. т-ры выражена ур-нием: $-\lg K = 7538,8/T - 51,96 + 0,09708\ T$. Максим. величина *K* (0,0071) наблюдается при т-ре 5,5°. Б. Каплан

66937. Сжимаемость водных растворов электролита и мочевины. Барановский, Якоб, Сарновский (Kompressibilität wässriger Elekrolyt-Harnstoff-Lösungen. Baranowski B., Jacob H. P., Sarnowski M.), Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. chim. géol. et géogr., 1958, **6**, № 1, 39—46 (нем.; рез. русск.)

Ранее описанным методом (РЖХим, 1957, 60200) исследована сжимаемость в системах: $CaCl_2$—$CO(NH_2)_2$—H_2O(A), $NaNO_3$—$CO(NH_2)_2$—H_2O (Б) и $CO(NH_2)_2$—H_2O при различных соотношениях конц-ий компонентов и при 25 ± 0,05°. С ростом отношения конц-ий мочевина/электролит адиабатич. сжимаемость мочевины в системе А, характеризующейся антираулевыми свойствами, увеличивается в 4,2—4,9 *M* р-рах $CaCl_2$ и снижается в 2,1 *M* р-ре $CaCl_2$. В системе Б повышение отношения конц-ий вызывало понижение адиабатич. сжимаемости мочевины во всех изученных р-рах $NaNO_3$ (2—7 *M*). Показано, что избирательная сольватация больше в системе А, чем в системе Б, не обладающей антираулевыми свойствами. В. Каплан

66938. Эбулиометрическое исследование концентрированных растворов H_2O—$Ca(NO_3)_2$—KNO_3. Строка, Барановский, Сарновский (Ebuliometryczne badania stężonych roztworów H_2O—$Ca(NO_3)_2$—KNO_3. Stroka Alfred, Baranowski Bogdan, Sarnowski Maciej), Roczn. chem., 1957, **31**, № 3, 1025—1028 (польск.; рез. англ.)

Исследована зависимость т-р кипения (ТК) 50,0, 59,9 и 69,4%-ных водн. р-ров $Ca(NO_3)_2$ (I) от кол-ва вводимого безводн. KNO_3 (II). Отношение мол. конц-ий II и I (*a*) в исследованных р-рах колебалось от 0 до 2. Введение II в 50 и 59,9%-ные р-ры I сопровождается повышением ТК; при $a < 1$ ТК 59,9%-ного р-ра I ниже, чем ТК 50%-ного р-ра I, а при $a > 1$ наблюдается обратное соотношение. Введение II в 69,4%-ный р-р I приводит к понижению ТК. Минимум наблюдается при $a = 0,5$. При дальнейшем повышении

конц-ии II происходит постепенное повышение ТК р-ра. При $a = 1$ ТК р-ра немного выше, чем при $a = 0$. Авторы предполагают, что антираулевые свойства данного р-ра служат критерием образования в этом р-ре комплекса $Ca(NO_3)_2 \cdot KNO_3 \cdot 3H_2O$ (III) (РЖХим, 1956, 3405). Зависимость ТК первых двух р-ров от конц-ии II также объясняется образованием III.

Б. Каплан

66939. **Спектрофотометрическое исследование растворов хромовых квасцов. Часть II. Изменения при старении.** Зикмунд (Spektrálne fotometrické sledovanie roztokov síranu chromitodraselného. II. Zmeny pri starnutí. Zikmund Miroslav), Chem. zvesti, 1957, 11, № 10, 569—574 (словац.; рез. русск., нем.)

В видимой области спектра (5600—6100 A) исследована абсорбция р-ра хромовых квасцов (I) в H_2O, H_2SO_4, HNO_3 и $HClO_4$ при длительном хранении (до 330 суток). Наблюдаемые изменения в спектрах поглощения вызваны протеканием процессов старения — постепенного приближения системы к состоянию равновесия между ионами $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (II) и продуктами замещения молекул H_2O анионами. Механизм старения трактуется в соответствии с предложенным в части I (РЖХим, 1958, 63846) объяснением явлений, вызванных изменением т-ры. Показано, что конц-ию ионов II при равновесии можно увеличить снижением pH и т-ры, однако осуществить полный переход зеленой модификации I в фиолетовую можно только при непрерывном нарушении состояния равновесия, напр. путем удаления II из р-ра I при кристаллизации.

Я. Сатуновский

66940. **pH стандартных растворов в метиловом спирте.** Линьи, Лёйкс (pH standard solutions in methyl alcohol. (Preliminary communication.). Ligny C. L. de, Luykx P. F. M.), Recueil trav. chim., 1958, 77, № 2, 154—156 (англ.)

Измерены при различных конц-иях (m_1) э. д. с. гальванич. цепей, составленных из водородного и хлорсеребряного (или бромсеребряного) электродов, погруженных в смешанный электролит типа НА (0,01 m) + МА(0,01 m) + MX(m_1), где НА — янтарная, салициловая или щавелевая к-та, M — Li, Na или NH_4, X — Cl или Br; в качестве р-рителя применялся безводн. или водн. метиловый спирт. Из полученных данных вычислены $pwH = -\lg m_{H^+}\gamma_{H^+}\gamma_{X^-}$; экстраполяцией к нулевой конц-ии соли MX определены предельные значения (pwH_0) в соответствующих стандартных р-рах НА + МА и делением pwH_0 на γ_{X^-} найдены значения pH ($-\lg m_{H^+}\ \gamma_{H^+}$) в этих р-рах.

В. Рабинович

66941. **Зависимость спектров поглощения некоторых азотсодержащих гетероциклических соединений от pH и их кислотно-основные свойства.** Перкампус, Рёссель (Untersuchungen über die pH-Abhängigkeit der Absorptionsspektren und über die Basizität einiger N-heterocyclischer Oxyverbindungen. Perkampus H.-H., Rössel Th.), Z. Elektrochem., 1958, 62, № 1, 94—105 (нем.)

При 15—45° исследованы спектры поглощения акридина, 1-, 2-, 3- и 4-оксиакридина, феназина, 3- и 4-оксифеназина и 1,2,4-триметил-3-оксифеназина в метаноло-водн. буферных р-рах в интервале pH 1—13. Для р-ций $BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$, где B — соответствующее свободное основание, вычислены значения pK, ΔG, ΔH и $T\Delta S$. На основании различной зависимости спектров поглощения от pH изученные соединения делятся на 2 группы. Для соединений 1-й группы (акридин, 2- и 4-оксиакридин, феназин и 4-оксифеназин) энергия возбуждения свободного основания — величина большая, у соединений 2-й группы (1- и 3-оксиакридин, 3-оксифеназин, 1,2,4-триметил-3-оксифеназин) — более низкая, чем энергия возбуждения соответствующих аниона и катиона. Дополнительное светопоглощение в области длинных волн, наблюдаемое для соединений 2-й группы, авторы объясняют мезомерными переходами, в особенности между цвиттерионами и хиноидной структурой. Величина энтропийного члена $T\Delta S$ оказывает существенное влияние на кислотно-основные свойства изученных соединений. Небольшие значения $T\Delta S$ у 1-оксиакридина и 3-оксифеназина свидетельствуют о преобладании в этих соединениях структуры цвиттериона; сильно отрицательное значение $T\Delta S$ у 3-оксиакридина указывает на преобладающую в этом случае хиноидную структуру. Последнее подтверждается также величиной pK_2. На примере 3-оксиакридина рассмотрено влияние ионной силы и конц-ии метанола на величину pK; найденные значения pK мало зависят от конц-ии метанола, что позволяет распространить полученные выводы на водн. р-ры.

В. Рабинович

66942. **Титрования порфиринов в нитробензоле хлорной кислотой.** Аронов (Perchloric acid titrations of porphyrins in nitrobenzene. Aronoff S.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 4, 428—431 (англ.)

На основании семейств кривых спектрофотометрич. титрования хлорной к-той р-ров различных порфиринов в нитробензоле с индикаторами n, n'-диметиламиноазобензолом и n-аминонафтолбензеином рассчитаны кажущиеся константы диссоциации $K_1 \cdot 10^5$, $K_2 \cdot 10^5$ и кислотные числа: монометилового эфира уропорфирина 4,3; 32; 7, тетрафенилхлорина 14; 42; 20, тетрафенилпорфина 4,2; 14; 14, филлоэритрина 0,69; 14; 8 и протопорфина 1,2; 11; 2. Для трех последних соединений спектры моносолевой структуры нечетко выражены. Постоянство изосбестич. точек на кривых титрования хлоринов, получающихся из хлорофилла, свидетельствует об отсутствии у них моносолевой структуры. Определены константы диссоциации $K_1 \cdot 10^5$ указанных хлоринов (в скобках кислотное число): феофорбид a 8,7 (15), пурпурин-18 5,6 (18), пирофеофорбид a 1,9 (12) и хлорин p_6 1,5 (5). Кислотное число не точно определяет основность азотов порфирина, так как оно является также функцией коэф. распределения дигидрохлорида порфирина между HCl и этиловым эфиром.

Б. Каплан

66943. **Водородный обмен в водных растворах тиогликолевой кислоты.** Бок, Стейн (Hydrogen exchange in oqueous solutions of thioglycolic acid. Bok L. D. C., Steyn P. J.) Z. phys. Chem. (BRD), 1958, 15, № 1—6, 1—5 (англ.)

При т-рах 129—149° установлено, что изотопный обмен между водородными атомами группы CH_2 тиогликолевой к-ты и ее натриевой соли и между атомами дейтерия D_2O является р-цией 1-го порядка. Константа скорости обмена при 128,9° равна 0,00811 час.$^{-1}$, энергия активации 12,8 *ккал/моль*. Рассмотрена зависимость подвижности α-водородных атомов от характера заместителей в молекулах различных органич. к-т.

Б. Каплан

66944. **Кислотные и основные свойства твердых тел.** Танабэ, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1957, 10, № 8, 418—422 (японск.)

66945. **Замечание о структуре расплавленного Li_2SO_4.** Ферланд, Крог-Му. **Возражение на замечание Ферланда и Крог-Му.** Кордес (Bemerkung zur Struktur von geschmolzenem Li_2SO_4. Førland T., Krogh-Moe J., Entgegnung auf die vorstehende Bemerkung von T. Førland und J. Krogh-Moe. Kordes Ernst), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 10, 1342; 1343 (нем.)

Дискуссионная статья. К РЖХим, 1956, 46523. М. С.

См. также: Растворимость 66808, 66810, 66811, 66812, 66824, 67074. Термохимия р-ров 66758. **Диффузия** 66798, 66819. **Структура и исслед. свойств веществ в р-рах** 66573, 66588, 66592, 66597, 66604, 66606, 66611, 66541, 66548, 66554, 66770. **Кислотно-основные равновесия** 66864. **Гидролиз** 66753, 66850. **Твердые р-ры** 66800, 66888. **Расплавы** 66803, 66804

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

66946. **Предельная эквивалентная электропроводность хлористого, бромистого и азотнокислого аммония при 35°. Кемпбелл, Бок** (The limiting equivalent conductances of ammonium chloride, ammonium bromide, and ammonium nitrate at 35.00° C. Campbell A. N., Bock E.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 2, 330—338 (англ.)

Измерена эквивалентная электропроводность (Λ) водн. р-ров NH_4Cl (I), NH_4Br (II) и NH_4NO_3 (III) и экстраполяцией по методу Шидловского с поправкой на гидролиз этих солей найдены значения Λ_0: 180,97; 182,73 и 174,21 *ом*$^{-1}$*см*$^{-2}$ для I, II и III соответственно, а также $\lambda_{0NH_4^+} = 88{,}73$ и $\lambda_{0NO_3^-} = 85{,}48$. Значения Λ для III в интервале конц-ий III 0,0002—10 н. сравнены с вычисленными по предложенным ранее ур-ниям (РЖХим, 1955, 25859, 25864). Второе из этих ур-ний лучше согласуется с эксперим. значениями Λ, чем первое. А. Городецкая

66947. **Влияние мономеров на электропроводность растворов эмульгаторов. Утида, Нагао** (Uchida Moriya, Nagao Hideo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 5, 635—637 (японск.)

66948. **Применение радиоактивных индикаторов для определения чисел переноса. I. Теоретическое рассмотрение. Деспич** (Једна нова метода одређивања преводных бројева јона употребом радиоактивних индикатора. I. Теориска разматрања. Деспић Александар Р.), Гласник Хем. друштва, 1956, 21, № 1, 9—18 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Для определения чисел переноса предложен новый метод, основанный на применении радиоактивных индикаторов. В электролитич. ячейке катодное и анодное пространства разделены мембраной, причем в катодном пространстве находится неактивный р-р той же конц-ии, что и в анодном. В процессе электролиза радиоактивные частицы проходят через мембрану по направлению к катоду, что позволяет определять числа переноса. Рассматривается эффект самодиффузии радиоактивного индикатора через мембрану и сделана колич. оценка с целью устранения его влияния на величину чисел переноса. М. Сурова

66949. **Об импедансе электролитической ячейки при пропускании тока низкой частоты. Шален, Пикар** (Sur l'impédance en courant basse fréquence d'une cellule électrolytique. Chalin Claude, Picard Élie), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 15, 1236—1238 (франц.)

Измерялся импеданс электролитич. ячейки с Pt-электродами и р-рами галогенидов щел. металлов (0,1; 1 и 2 н.). Показано, что емкость электродов *C* зависит от конц-ии р-ра, природы электролита и частоты переменного тока. С разбавлением р-ра *C* уменьшается; *C* растет в ряду $LiCl < NaCl < KCl$, более сложная зависимость *C* от радиусов ионов наблюдается у галогенидов K. В. Любимов

66950. **Об импедансе электролитической ячейки при пропускании тока низкой частоты. Шален, Пикар** (Sur l'impédance en courant basse fréquence d'une cellule électrolytique. Chalin Claude, Picard Élie), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 16, 1309—1311 (франц.)

Изучалось влияние частоты тока ω (40—12 000 *гц*) на импеданс электролитич. ячейки с Pt-электродами (см. пред. реф.). Для изученных 1,1-электролитов (0,1; 1 и 2 н. р-ры HCl, LiCl, NaCl, KF, KCl, KBr и KJ) наблюдается линейная зависимость емкости *C* от $1/\sqrt{\omega}$. В. Любимов

66951. **Расчет импеданса электролитической ячейки с помощью диаграммы Смита. Шален, Пикар** (Calcul de l'impédance d'une cellule électrolytique au moyen du diagramme de Smith. Chalin Claude, Picard Élie), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 17, 1419—1421 (франц.)

Предложен метод расчета импеданса электролитич. ячейки (в комплексной форме) с помощью графич. преобразований на диаграмме Смита (Smith, Electronics, 1944, 130) величин сопротивления и емкости ячейки, измеренных по схеме моста. В. Любимов

66952. **Об изучении некоторых азаиндолизинов потенциометрическим титрованием серебром. Кикути, Акиба** (Kikuchi Shinichi, Akiba Kazumi), Нихон сясин гаккай кайси, J. Soc. Scient. Photogr. Japan, 1955, 18, № 1, 20—29 (японск.; рез. англ.)

Потенциометрически (солями Ag) оттитрованы азаиндолизины (АИ): 2 в-ва типа диазаиндолизина, 11 производных (П) триазаиндолизинов (I) и 5 П тетраиндолизинов (II). Производные АИ имеют более положительные потенциалы в эквивалентной точке, чем органич. серосодержащие соединения. Среди АИ, имеющих одинаковые заместители в аналогичных положениях, потенциалы становятся отрицательнее в ряду П: 2,3,7-I → 2,3,4,-I → II. П 2,3,4-I и II, имеющие алкильные заместители в положениях 5 и 7, не реагируют с ионом Ag^+. П I с одной или двумя группами OH в положениях 5 и 7 реагируют соответственно с 1 или 2 ионами Ag^+, тогда как П II реагируют с 2 ионами Ag^+ независимо от того, 1 или 2 группы OH имеются в положениях 5 и 7. С. Майрановский

66953. **Измерения дифференциальной емкости в растворах NH_4Cl, NH_4F и HCl в воде и в метиловом спирте в связи с адсорбцией анионов. Мусса, Саммур, Гхали** (Differential capacity measurements in aqueous and methanolic ammonium chloride, ammonium fluoride, and hydrochloric acid in relation to anion adsorption. Moussa A. A., Sammour H. M., Ghaly H. A.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1269—1273 (англ.)

Измерялись кривые зависимости емкости (*C*) от потенциала (*E*) на Hg в 0,1 н. р-рах NH_4Cl (I) и NH_4I (II) и в 0,1—1 н. HCl в воде (В) и метаноле (М). Значения *C* в минимумах кривых и *E* минимумов для I и II согласуются с полученными ранее данными (Grahame D. C., J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 1207). C для HCl при постоянных *E* (положительнее — 0,8 *в* по водородному электроду в том же р-ре) растет с ростом конц-ии HCl, а в близи — 0,8 *в* не зависит от нее и имеет большее значение для В, чем для М. Минимума *C* на кривых для HCl не наблюдается. Измерениям при *E* менее — 0,8 *в* препятствует разряд H_3O^+. Сняты (σ, *E*)-кривые (σ — поверхностное натяжение) в HCl. Найденная с помощью ур-ния $-(\partial\sigma/\partial u)_E = \Gamma$ (*u* — хим. потенциал HCl, Γ — избыток Cl^- на поверхности) зависимость Γ от *E* для 0,3 н. HCl показала, что ионы Cl^- отталкиваются от отрицательно заряженной поверхности сильнее в В, чем в М. Г. Флорианович

66954. **Адсорбция метиленового голубого на положительно заряженной поверхности ртути. Лос, Томи-**

кинс (Adsorption of methylene blue on a positively charged mercury surface. Los J. M., Tompkins C. K.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 3, 630 (англ.)

Описан прибор, пригодный для аналитич. определения адсорбции катиона (R^+) метиленового голубого (RCl) на положительно заряженной поверхности ртути. Ртуть при определенном потенциале и скорости проходит слой освобожденного от кислорода р-ра RCl, переходит при выходе из капилляра границу раздела р-р / воздух и с адсорбированным на ней RCl входит в приемник. После отделения ртути спектрофотометрически оценивают конц-ию RCl и сравнивают с конц-ией исходного р-ра. Адсорбцию катиона рассчитывают по ф-ле $\Gamma_{R^+} = v\Delta c/4\pi r^2$ (Δc — разность конц-ий между RCl в приемнике и средней конц-ией исследуемого р-ра, r — радиус ртутной капли). Найдено, что Γ_{R^+} не зависит от периода капания (в пределах 0,5—4 сек.), радиуса ртутной капли и продолжительности капания. Зависимость c / Γ_{R^+} от конц-ии RCl линейная. Величина $\Delta\gamma$, вычисленная из ур-ния Гиббса путем подстановки эксперим. значений Γ_{R^+}, полученных при потенциале электрода, равном $-0,042$ *в* (относительно насыщ. к. э.), в предположении $\Gamma_{R^+} = \Gamma_{Cl^-}$, меньше $\Delta\gamma$, найденной прямыми измерениями (методом взвешивания капель). По мнению авторов, полученное расхождение объясняется тем, что равенство $\Gamma_{R^+} = \Gamma_{Cl^-}$ выполняется при больших заполнениях поверхности, а в области малых конц-ий вследствие специфич. адсорбции имеется избыток Cl^-, обусловливающий присутствие в адсорбционном слое ионов R^+. Из значений Γ_∞ рассчитана площадь, занимаемая одной молекулой RCl, равная 100 A^2. М. Герович

66955. **Зависимость адсорбции катионов от потенциала платинового электрода. Балашова Н. А., Иванов В. А., Казаринов В. Е.,** Докл. АН СССР, 1957, 115, № 2, 336—338

Описанным ранее методом (РЖХим, 1958, 60336) изучена зависимость адсорбции (А) Cs^+, Sr^{2+} и La^{3+} из подкисленных р-ров их сульфатов и перхлоратов от потенциала φ на платинированном Pt-электроде в атмосфере N_2. Показано, что на кривых зависимости А катионов от φ наблюдается несколько максимумов и минимумов, т. е. эти кривые имеют более сложный вид, чем можно было ожидать в соответствии с зарядом поверхности. В области φ 0,20—0,45 *в* (н. в. э.) наблюдается рост А катионов, который объяснен сверхэквивалентной А анионов. В р-рах к-т различных конц-ий наблюдается практически полная десорбция Cs^+ и Sr^{2+} при $\varphi > 1,9$ *в*. В этих условиях La^{3+} и Y^{3+} не десорбируются полностью, что объяснено их А на окислах Pt (это подтверждается увеличением десорбции этих катионов при катодной поляризации, разрушающей окислы Pt). В. Иванов

66956. **По поводу статьи Ривьера: «Измерение контактной разности потенциалов методом Кельвина». Фансуэрт** (Comments on the paper by J. C. Riviers: «Contact potential difference measurements by the Kelvin method». Farnsworth H. E.), Proc. Phys. Soc., 1958, **71**, № 4, 703—704 (англ.)

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1958, 13896.

66957. **Необратимые электрохимические процессы в мембранах. Кобатаке** (Irreversible electrochemical processes of membranes. Kobatake Yonosuke), J. Chem. Phys., 1958, **28**, № 1, 146—153 (англ.)

Автор исходит из следующей модели: жесткая мембрана (Мб) с цилиндрич. порами различного диаметра; распределение зарядов на поверхности пор определяется поверхностной конц-ией диссоциированных радикалов на стенках поры, причем последняя величина практически не зависит от конц-ии внешнего р-ра. Методами термодинамики необратимых процессов находится (при условии равенства давлений по обе стороны Мб) скорость возрастания энтропии. Решение исходного ур-ния дано для случая 1,1-электролита, причем конц-ии ионов в капиллярах находятся с помощью ур-ния Пуассона — Больцмана. Получены выражения для электрич. тока и диффузионного потока через Мб, из которых находятся выражения для мембранного потенциала (Δφ) и проницаемости Мб для ионов. Рассмотрены частные случаи применения теории (стеклянный электрод, ионообменные Мб, пористые Мб) и показано хорошее согласие с экспериментом для Δφ и худшее согласие — для проницаемости. Л. Кришталик

66958. **Электрохимические исследования парафиновых мембран. I, II. Специфичность специальных парафиновых мембран в качестве кальциевых электродов. Тендело, Крипс** (Electrochemical researches on paraffin membranes. I, II. The specificity of special paraffin membranes as calcium-ion electrodes. Tendeloo H. J. C., Krips A., Miss), Recueil trav. chim., 1957, **76**, № 8, 703—711; № 11, 946—948 (англ.)

I. Изучено поведение мембран (Мб) из низкоплавкого (51,5°) парафина (П), П с добавкой 0,4 вес.% неионогенного детергента (Д) — триолеата сорбита и Мб из П + 0,4%-ный Д + 2,5 вес.% малорастворимой в воде соли Са (оксалата, солей озазона или 2,4-динитрофенилозазона дигидроксиянтарной к-ты). Мб П и П + Д чувствительны к присутствию ряда ионов, Мб П + Д + соль Са чувствительны к иону Ca^{2+} (р-ры $CaCl_2$ и $Ca(NO_3)_2$). Для всех трех Мб с солями Са э. д. с. *E* близки, их зависимость от pCa^{2+} отличается от прямой, наклон кривой э. д. с. (E, pCa^{2+}) 10—25 *мв*. Мб П + Д + соль Са нечувствительны к изменениям pH и малочувствительны к изменениям конц-ии KCl, $NaNO_3$ и $MgSO_4$.

II. В смесях $CaCl_2$ (0,005—1,0 *M*) с KCl (0,001—0,1 *M*) или с $MgCl_2$ (0,001—0,01 *M*) Мб П + Д + соль Са Мб сохраняют специфичность по отношению к иону Ca^{2+}. Л. Кришталик

66959. **Термический мембранный потенциал. Икэда** (Thermal membrane potential. Ikeda Toshio), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 1, 166—167 (англ.)

С целью эксперим. доказательства существования термич. мембранного потенциала (РЖХим, 1957, 65786) измерена э. д. с. *E* цепи

$$\underset{T}{Ag} \mid \underset{T}{AgCl}_{тв},\ KCl_{aq}(c) \mid \underset{T}{KCl} - R\,(c) \mid KCl_{aq_T}(c) \underset{m}{\vdots}$$

$$\vdots\ \underset{T+\Delta T}{KCl_{aq}}(c) \mid KCl_T - R\,(c) \mid KCl_{aq}\underset{T}{(c)},\ AgCl_{тв} \mid \underset{T}{Ag},$$

где R — агар-агаровый мостик, *m* — коллодиевая мембрана толщиной 0,1 *мм*, обладающая близкой к идеальной катионной полупроницаемостью. Найдено $\partial E/\partial T = -0,052 \pm 0,014$ *мв/град*, что удовлетворительно согласуется с величиной, найденной путем приближенного теор. расчета. Л. Кришталик

66960. **О превращениях на концах фаз у простых электродов. Ланге** (Über die Phasenendumsätze an einfachen Elektroden. Lange E.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 10, 1301—1305 (нем.)

Уточнение и обобщение современных представлений о процессах, протекающих на простых, находящихся под стационарным током, электродах (Э) I/II, на основе ранее развитых взглядов (Lange E., Nagel K., Z. Elektrochem., 1935, **41**, 575) и при помощи введенного автором понятия превращения на концах фаз. Это понятие одновременно учитывает изменения кол-ва в-ва (частиц определенного сорта) в пространстве у конца фазы как за счет электродной р-ции, так и за счет явлений переноса тока частицами данного сорта (ионами, электронами) в гомог. внутренней части фазы.

Изменения содержания частиц сорта i в участках пространства между фазами I и II, примыкающих к концам фаз I и II, характеризуются соответственно числами превращения на концах фаз частиц i $\mathrm{I(II)}\tau_i$ и $\mathrm{II(I)}\tau_i$, выражающими изменения кол-ва частиц i (в молях) при прохождении одного эквивалента электричества через поверхность Э. Приведены расчеты τ_i для четырех простых Э различных типов. Автор считает, что развитые им представления позволяют более точно анализировать смысл понятий электролиз, анод, катод. Н. Хомутов

66961. **Равновесные потенциалы окисно-угольных электродов кальция.** **Смирнов М. В., Пальгуев С. Ф., Краснов Ю. Н., Ляпина Л. А.,** Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 1, 66—71

Измерялись равновесные потенциалы E окисно-угольных электродов Ca в расплавах NaCl — KCl — $CaCl_2$ при 800°. Значения E на 2 *b* отрицательнее E Cl_2-электрода, не зависят от отношения CaO : C в электродах и определяются мольно-долевой конц-ией ионов Ca^{2+} в расплаве. До 5 мол.% Ca^{2+} электролит близок к идеальному р-ру, при конц-иях $Ca^{2+} > 5\%$ наблюдаются отрицательные отклонения. E зависит от давления CO_2 согласно р-ции: $2CaO + C - 4e \rightleftarrows 2Ca^{2+} + CO_2$ (газ). Б. Лепинских

66962. **Теоретический анализ автокаталитических электродных процессов.** **Тянь Чжао-у** (Tien Chao-wu), Сямэнь дасюэ сюэбао (цзыжань кэсюэбань), Acta scient. natur. Univ. amoiensis, 1957, № 2, 61—68 (кит.; рез. англ.)

Теоретически рассмотрен автокаталитич. процесс типа $A + ne \rightarrow bB$, $bB + Z \rightarrow (1+f)A + Y$. Показано, что при электролизе с постоянной силой тока I на плоском или сферич. электроде на кривой потенциал — время (V, t) имеется характерный максимум. Обсуждено влияние конвекции и кривизны электрода для этого случая. При V-const кривые (I, t) имеют на плоском электроде характерный минимум. Приведен метод определения констант скоростей р-ций автокаталитич. процесса из рассмотрения кривых (V, t) и (I, t). С. Майрановский

66963. **Исследование поляризации платинового электрода. I.** **Ловречек** (Ispitivanje polarizacije na platinskoj elektrodi. I. Lovreček B.), Croat. chem. acta, 1956, 28, № 4, 261—271 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Усовершенствованным методом Хиклинга (Hickling A., Trans. Faradoy Soc., 1945, 41, 333) исследовано поведение Pt-электрода в 1 н. H_2SO_4 в атмосфере N_2 и O_2. На катодных и анодных осциллографич. кривых заряжения четко выражена площадка в области φ 0,50—0,75 *в* (н. в. э.), соответствующая обратимой р-ции $O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2O_2$. Приведена детальная схема установки, обеспечивающей уменьшение обратного тока через исследуемый электрод. И. Зайденман

66964. **Потенциалы разложения некоторых соединений ниобия и выделение ниобия электролизом из расплавов.** **Гурович Е. И.,** Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 2, 450—455

Потенциал разложения расплавов K_2NbF_7 в смесях KCl и KF при 850° равен 1,65 *b*, а при добавках Nb_2O_5 возрастает до 2,56 *b*. При электролизе расплавов KF, KCl, K_2NbF_7 и Nb_2O_5 в угольных стаканах при 0,2—1,0 *а/см²*, напряжении 2,2—2,7 *b* и 850° выход по току составляет 92,5—94,6%. Катодный осадок Nb содержит сотые доли процента Nb_2O_5. Б. Лепинских

66965. **Исследование адсорбентов и изотерм адсорбции с помощью порошковых электродов.** **Томасси, Янковская, Прокопович** (Etude des adsorbants et des isothermes d'adsorption au moyen des électrodes a poudre. Tomassi Witold, Jankowska Hélène, Prokopowicz Marie), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1957, 43, № 3, 195—214 (франц.)

Рассмотрены результаты опубликованных ранее работ авторов (РЖХим, 1956, 57569; 57639; 1957, 47585; 76764) и новые экспериm. данные по связи между изменением электродных потенциалов (φ) и адсорбционным поведением порошковых электродов (ПЭ), представляющих собой осадок порошка активированного (I) или неактивированного угля (II), или силикагеля (III). Измерение φ на неполяризованных и на кратковременно катоднополяризованных ПЭ является очень чувствительным методом исследования адсорбции (А), позволяющим строить изотермы А. Исследованы I и II в 0,5 *M* KCl в присутствии NH_4OH и CH_3COOH и III в 0,5 *M* KCl в присутствии $NiSO_4$. Дается объяснение зависимости φ от конц-ий и от времени, основанное на данных А. Н. Фрумкина и сотрудников об отрицательном φ угольных электродов в отсутствие кислорода и о положительном φ — в присутствии кислорода. Объяснено различие в поведении электродов при А NH_3 из р-ра и из газовой фазы. Измерения φ позволяют оценить качество III как адсорбента и носителя. И. Зайденман

66966. **Скорость реакции и электронный механизм реакции диспропорционирования урана (5+).** **Имаи** (Reaction rate and electron transfer mechanism in disproportionation reaction of uranium. V. Imai Hideo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 8, 873—881 (англ.)

При полярографич. восстановлении U (6+) в кислой среде на фоне 2 *M* $NaClO_4$ высота 1-й волны (I(па)) слагается из диффузионного тока процесса $U(6+) + e \rightarrow U(5+)$ и кинетич. тока — восстановителя дополнительного U (6+), возникающего вследствие диспропорционирования (Д) U (5+). Из измерений I(пр.) по методу Коутецкого и Корыта (РЖХим, 1955, 36954) рассчитана k — константа скорости Д. k пропорциональна конц-ии ионов H^+, Cl^-, Br^-, J^- и NO_3^- и растет также с ростом конц-ии фона ($NaClO_4$). Из температурной зависимости I(пр.) определены теплоты активации Д в присутствии H^+ (10,8 *ккал/моль*), $H^+ + Cl^-$ (13,3 *ккал/моль*) и $H^+ + Br^-$ (15,4 *ккал/моль*). Действие H^+ на Д объяснено процессами: $UO_2^+ + H^+ \rightleftarrows UOOH^{2+}$; $UO_2^+ + UOOH^{2+} \rightarrow HOUO_2 + OU^{2+}$. Действие анионов на Д объяснено промежуточным образованием комплексов с двумя координационными сферами UO_2^+ и одной частицей аниона между ними. С. Майрановский

66967. **Кинетика электроосаждения серебра.** **Прайс, Вермилиа** (Kinetics of electrodeposition of silver. Price P. B., Vermilyea D. A.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 720—721 (англ.)

Изучено электроосаждение Ag из р-ра $AgNO_3$ (0,6—2,1 н.) с добавкой желатины или олеиновой к-ты в виде нитей диаметром несколько μ на Pt-катоде при небольших токах ($\sim 10^{-6}$ *а*). Ag выделялось лишь на вершинах нитей при постоянных плотностях тока независимо от тока в ячейке. Из зависимости плотности тока от потенциала определялся ток обмена (1—7 *а/см²*) и рассчитывалась константа скорости ($1{,}4 \cdot 10^{-2}$ *см/сек*). З. Соловьева

66968. **Обнаружение переходов в кремнии путем осаждения золота.** **Силверман, Бенн** (Junction delineation in silicon by gold chemiplating. Silverman S. J., Benn D. R.), J. Electrochem. Soc., 1958, **105**, № 3, 170—172 (англ.)

Переходы $p - n$ в Si могут быть обнаружены хим. золочением (З) шлифованной поверхности Si из ванны: 10 *г/л* $KAu(CN)_2$, 200 *г/л* KOH при 30—70° и при освещении ИК-светом. При освещении перехода $p - n$ образуются пары электрон-дырка, вследствие чего повышаются конц-ии основных носителей по обе стороны

от перехода и возникает разность потенциалов между p- и n- областями. Au легче осаждается на n-стороне перехода, которая заряжается отрицательно по отношению к p-стороне, причем разность потенциалов и скорость З зависят от интенсивности освещения. Граница покрытой Au области соответствует $p-n$-переходу. При отсутствии освещения З не дает определенных результатов. Ю. Плесков

66969. **Исследования по электрохимии металлов в Миланском политехническом институте. Пьонтелли** (Research at the politecnico of Milan on the electrochemistry of metals. Piontelli R.), Chemistry and Industry, 1957, № 40, 1304—1309 (англ.)

Обзорная лекция.

66970. **Электрохимическое поведение системы палладий — водород. I. Потенциалопределяющие механизмы. II. Термодинамический анализ. III. Растворы водорода в палладии. Шулдинер, Кастеллан, Хор** (Electrochemical behavior of the palladium-hydrogen system. I. Potential-determining mechanisms. II. Thermodynamic conciderations. III. Gas-charged palladium alloys. Schuldiner Sigmund, Castellan Gilbert W., Hoare James P.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 1, 16—19; 20—21; 22—24 (англ.)

I. В продолжение работ (РЖХим, 1957, 18718, 18719; 1958, 20775) показано, что при насыщении водородом Pd, погруженного в 2 н. H_2SO_4, устанавливается потенциал $0{,}0495 \pm 0{,}0005$ *в* относительно Pt — Н-электрода в том же р-ре, что соответствует α-фазе Pd с атомарным соотношением $H:Pd = 0{,}025 \pm 0{,}005$. Потенциал α-фазы не зависит от давления H_2 и определяется р-цией $H^+ + e = (Pd - H)_\alpha$. В электрохимически насыщ. Pd при соотношениях $H:Pd = 0{,}03$—$0{,}36$ сосуществуют α- и β-фазы. При соотношениях $H:Pd$ 0,36—0,6 потенциал определяется р-цией $H^+ + e = {}^1/_2H_2$ и зависит от содержания H в Pd. β'-Фаза Pd в р-ре самопроизвольно выделяет H_2 до содержания $H:Pd = 0{,}36$.

II. По ур-нию Нернста вычислен потенциал α-фазы Pd, равный 0,048 *в*, что согласуется с эксперим. значением (0,050 *в*). Дана схема уровней свободной энергии для Pd, насыщ. H_2 электрохимически и из газовой фазы. Повышение свободной энергии для β'-фазы Pd связывается с изменением параметров решетки Pd.

III. При погружении Pd, насыщенного H_2 из газовой фазы (β-фаза), в 2 н. H_2SO_4 его потенциал по отношению к Pt = Н-электроду в том же р-ре равен 0 *в* и не меняется во времени. Pd, насыщенный H_2 электрохимически (β'-фаза), после выключения тока выделяет H_2, а его потенциал достигает +0,05 *в*. Катодные кривые перенапряжения (η, $\lg i$) на β- и β'-Pd имеют при низких η коэф. наклона b, равный 0,04 *в*, а при высоких η — соответственно 0,12 и 0 *в*. Различие в содержании H в α- и β-фазах Pd истолковано на основе предположения о различном положении потенциалов нулевого заряда Pd и α-Pd. Наблюдавшийся автором ранее (РЖХим, 1957, 18719) сдвиг потенциала в положительную сторону обусловлен, по-видимому, наличием следов воздуха. Г. Трусов

66971. **Ионизация железа и кадмия в кислых растворах. Шаталов А. Я., Лаврова Н. Н.**, Сб. тр. Воронежск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 1, 111—115

Измерялись катодные и анодные поляризационные кривые (ПК) на Cd и Fe в р-рах HCl + KCl и $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ при pH 0—3 и общей конц-ии электролита 0,01—3,0 н. Приведены стационарные потенциалы E(ст.), коэф. ур-ния Тафеля и токи саморастворения Cd и Fe, найденные экстраполяцией ПК на E(ст.). На основании сопоставления анодных ПК с данными аналитич. определения скоростей растворения Cd и Fe при постоянных значениях перенапряжения (20—100 *мв*) сделан вывод об отсутствии влияния обратных р-ций на анодный процесс. Проанализировано влияние природы металла, pH и природы и конц-ии анионов на поляризационные характеристики Fe и Cd. Г. Флорианович

66972. **Ионная проводимость анодных пленок при высоких напряженностях поля; переходные процессы. Вермилиа** (Ionic conductivity of anodic films at high field strengths; transient behavior. Vermilyea D. A.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 7, 427—433 (англ.)

Носителями проводимости в Ta_2O_5 служат ионы Ta в междуузлиях решетки (РЖФиз, 1957, 1504). При постоянной напряженности поля E между ионами Ta и вакансиями существует равновесие, нарушающееся при изменениях E, что приводит к появлению переходных процессов. Развита теория таких процессов при постоянном токе i и постоянном напряжении V, учитывающая зависимость конц-ии ионов проводимости от энергии активации Q их перехода в междуузлие и от параметра $q\lambda$ (q — заряд иона, λ — среднее расстояние от узла решетки до вершины активационного барьера). По эксперим. кривым (V, t), где t — время, при $i = \text{const}$ и по кривым (i, t), снятым осциллографически при резком изменении V на ячейке, исследовались изменения ионной проводимости (ИП) пленок Ta_2O_5 (толщина 1760 *A*) при изменении V и т-ры. Сопоставление полученных данных с еще не опубликованными данными автора по рентгеноструктурному анализу и коррозионному поведению пленок Ta_2O_5 в HF показывает, что основные параметры ИП (Q и $q\lambda$) зависят от E и т-ры более сложным образом, чем до сих пор считалось, так как повышение E не только увеличивает число ионов проводимости, но и изменяет их подвижность. Аналогично ведут себя анодные пленки Al_2O_3 и Nb_2O_5; исключение составляют пленки ZrO_2. И. Зайденман

66973. **Отжиг анодных пленок Ta_2O_5. Изменение скорости растворения и характера рентгенограмм. Вермилиа** (Annealing anodic Ta_2O_5 films. Changes in dissolution behavior and X-ray scattering. Vermilyea D. A.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 8, 485—488 (англ.)

На основании рентгенографич. исследований показано, что слой окисла Ta_2O_5, полученный анодированием в 1%-ном р-ре Na_2SO_4 при 29°, $i = 1{,}56$ *ма/см*^{2} и напряжении 120 *в*, имеет стеклообразное строение. Обычно на рентгенограммах наблюдается одно диффузное кольцо. При отжиге окисла на рентгенограммах появляются 3 четкие линии ($d = 2{,}44$; 3,14; 3,9 A), при этом происходит уменьшение ионной проводимости пленки (см. пред. реф.), а скорость растворения окисной пленки в 48%-ной HF уменьшается приблизительно линейно с логарифмом времени отжига в интервале т-р от комнатной до 330°. Энергия активации, найденная из опытов по растворению окисла, имеет величину (1,2 *эв*), близкую к полученной из измерений ионной проводимости окисла. Ю. Полукаров

66974. **Об анодном поведении латуни в растворах цианидов меди и цинка. II. Маху, Аззам, Хабаши** (Über das anodische Verhalten von Messing in Lösungen von Kupfer- und Zinkcyaniden. II. Machu Willi, Azzam A. M., Habashi G. M.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 2, 61—66 (нем.; рез. англ., франц.)

В продолжение ранее опубликованной работы (сообщение I, РЖХим, 1958, 28060) исследовалась анодная пассивация α,β-латуни (Л) в р-рах 30 *г/л* CuCN (I) + NaCN (II), 60 *г/л* $Zn(CN)_2$ (III) + II и в их смеси путем измерения изменения потенциала E и плотно-

сти тока i во времени t после включения анодного тока. При низких конц-иях C II включение тока приводит в случае I + II к моментальному сдвигу E от —0,6 до +1,2 *в*, а через 40—80 сек. до 2,0—2,5 *в* с одновременным резким падением i, напр. от i_0 20—25 до ~ 5 *ма/см²*. С ростом C до 16 *г/л* на кривых (i, t) наблюдается 2-й спад i, причем конечные i оказываются выше, чем при низких C. Дальнейшее увеличение C (до 118 *г/л*) приводит к слиянию 1-го и 2-го спадов i. Аналогичные явления наблюдаются для р-ров III + II и I + II + III. Предполагается, что причиной 1-го падения i является покрытие Л защитным слоем из III, а 2-го — покрытие пленкой из I, причем растворимость пленок зависит от кол-ва свободного II в р-ре. Пористость пленок оценена на основе анализа кривых ($\lg i_0$, $\lg t_p$), где t_p — время до падения i. Сделан вывод о независимом растворении Cu и Zn из Л и о возможности осуществления преимущественного растворения Cu или Zn путем изменения условий опыта. Г. Флорианович

66975. Пассивирование цинкового электрода в гальванических элементах со щелочным электролитом. Никитина З. Я., Ж. прикл. химии, 1958, **31**, № 2, 218—226

Изучалась пассивация (П) Zn и сплава Zn с 1,5% Hg в 0,1—0,2 и 4—10 н. KOH методом снятия кривых заряжения и анодных поляризационных кривых. Микроскопич. и рентгенографич. методами изучалась структура полученных пассивных пленок. Показано, что кол-во электричества Q, необходимое для П Zn-электрода, обратно пропорционально плотности тока I. Миним. величина Q равна 5 *мк/см²* и соответствует 18 слоям молекул ZnO. Крит. плотность тока $I_{кр}$, при которой Zn-электрод пассивируется, уменьшается при понижении т-ры от +20 до —50° (особенно в конц. р-рах KOH) и при насыщении р-ра щелочи цинкатом. П Zn-электрода в работающем элементе может наступать при $I < I_{кр}$ и зависит от пересыщения электролита цинкатом и от модификации осадков $Zn(OH)_2$, образующихся на аноде и выпадающих в объеме электролита. П обусловлена ромбической, а не призматич. модификацией $Zn(OH)_2$ и не ZnO. Т. Попова

66976. Электронографическое исследование природы пассивных пленок. Батраков В. П., Понизовская И. А. В сб.: Коррозия и защита металлов. М., Оборонгиз, 1957, 66—73

Электронографически исследовалась структура пассивных пленок, образующихся на углеродистых и легированных сталях, а также на Al в HNO_3 (I), $K_2Cr_2O_7$ и $Na_2Cr_2O_7$ различных конц-ий при комнатной т-ре и 60°. Применялась предварительная механич. обработка поверхности образцов или травление. На основании анализа электронограмм сделан вывод, что в зависимости от состава р-ра, предварительной обработки и режима пассивации стали, а также от природы окислителя пассивация протекает по различным механизмам (адсорбционному, фазовому или фазово-адсорбционному). Al в I пассивируется аморфной пленкой, причем максим. скорость коррозии (~ 5,3 *г/м² час*) наблюдается в 70%-ной I. Предполагается, что замедление растворения Al при высоких конц-иях I связано также с образованием слоя $Al(NO_3)_3$. Г. Флорианович

66977. Изменения импеданса железа в растворах серной и хромовой кислот во время периодических колебаний потенциала. Гужро, Альфьери (Des variations d'impedance du fer en milieu sulfochromique au cours d'oscillations électrochimiques. Gougeort Louis, Alfieri R.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 7—8, 514—526 (франц.)

В продолжение ранее опубликованной работы (РЖХим, 1956, 28634) измерялся импеданс (Z) Fe-электрода (I) в р-ре 1 н. H_2SO_4 + 5—9%-ной H_2CrO_4 (II) в процессе самопроизвольных периодич. колебаний (К) электродного потенциала (φ). Эти К, приближенно являясь чередованиями активного и пассивного состояний I, могут рассматриваться как модель «авторитмичных» колебаний в нервных тканях. Наблюдаются 2 типа К, способных переходить друг в друга при изменении конц-ии II: при 6%-ной II и φ от —1 до —1,25 *в* (по отношению к Pt-электроду) — с частотой ~0,25 *гц*; при 8—9%-ной II и φ от —0,60 до —0,80 *в* с частотой ~ 0,5 *гц*. В процессе К φ наблюдаются почти циклические, но необратимые К Z, которые не могут быть объяснены изменением доли активной поверхности электрода. Дано качеств. истолкование этих циклич. К, основанное на представлении о статистич. распределении на поверхности электрода участников с разными Z. И. Зайденман

66978. Соображения о перенапряжении водорода. Лопес-Кампильо (Réflexions sur la surtension d'hydrogène. Lopez Campillo Antonio), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 9, 1420—1421 (франц.)

В свете теории водородного перенапряжения (η) Дармуа (РЖХим, 1956, 25271), учитывающей проникновение протона в катод, последний рассматривается как водородный электрод. Для оценки η на металле (М) предлагается ур-ние $\eta = [\mu_0(Pt) - \mu_0(M)]/F$, где μ_0 — хим. потенциал протона соответственно в Pt и в М. Предполагается, что это ур-ние пригодно для оценки разности $\mu_0(Pt) - \mu_0(M)$ по опытным значениям η. Г. Флорианович

66979. Исследование перенапряжения сплавов. I—II. Иманага (Imanaga Hiroto), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 11, 1551—1558 (японск.)

66980. О механизме электроокисления сернистого газа на платине. I. Богдановский Г. А., Шлыгин А. И., Ж. физ. химии, 1958, **32**, № 2, 418—421 (рез. англ.)

Изучено электроокисление (ЭО) SO_2 на платинированной Pt в 1 н. H_2SO_4 при очень малых плотностях тока i. ЭО начинается при $E = 0,45$ *в* (по H_2-электроду в данном р-ре). Коэф. поляризационной кривой $\partial E/\partial \lg i$ вначале равен 0,054 *в*, но с увеличением анодного потенциала возрастает до 0,122 *в*. При $E = 1,0$ *в* начинается спад i, достигающий минимума при 1,4 *в* и связанный, по мнению авторов, с появлением на электроде адсорбированного кислорода. Предложена схема ЭО SO_2: 1) $SO_2 - e \rightarrow SO_2^+$; 2) $SO_2^+ + 2H_2O \rightarrow HSO_3 + H_3O^+$; 3) $HSO_3 - e \rightarrow HSO_3^+$; 4) $HSO_3^+ + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_3O^+$. Л. Феоктистов

66981. Осциллографическое исследование обратимости восстановления солей тетразолия в формазаны на ртутном электроде. Раля, Алекса-Петрову, Папп (Cercetare oscilografică asupra reversibilității reducerii de la sare de tetrazoliu la formazan pe electrodul de mercur. Ralea Radu, Alexa-Petrovanu Magda, Papp Alex.), Studii și cercetări științ. Acad. RPR Fil. Iași Chim., 1956(1957), **7**, № 2, 131—143 (рум.; рез. русск., франц.)

С целью выяснения обратимости электрохим. восстановления солей тетразолия (Т) до формазанов (Ф) на струйчатом Hg-электроде методом снятия осциллографич. (V, t)-кривых по Гейровскому — Форейту в р-рах Li_2SO_4 и LiOH исследованы хлориды: трифенилтетразолия, 2-фенил-3-(4′-карбоксифенил)-5-гексил-тетразолия (I), 2-фенил-3-(4′-карбоксифенил)-5-метилтетразолия, 2-фенил-3-(4′-оксифенил)-5-(2″-оксифенил)-тетразолия (II), 2-фенил-3-(4′-карбоксифенил)-5-(4″-метоксифенил)-тетразолия, 2-фенил-3-(2′-карбоксифенил)-5-гексилтетразолия (III), а также

Ф, полученные из I, II и III. При низкой плотности тока получены кривые с симметричными ступеньками, приписанными процессам адсорбции — десорбции. При высокой плотности тока во всех случаях найдены расположенные при различных V ступеньки, соответствующие восстановлению Т и окислению Ф; сделан вывод, что все изученные Т восстанавливаются необратимо. С. Майрановский

66982. **Механизм электрохимического восстановления фенилкетонов. Элвинг, Лион** (Mechanism of the electrochemical reduction of phenyl ketones. Elving Philip J., Leone Joseph T.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1021—1029 (англ.)

Изучено полярографич. поведение фенилкетонов (ФК): ацето- (I), пропио- (II), *н*-бутиро- (III), изобутиро- (IV), *трет*-бутиро- (V) и бензофенона- (VI), а также кулонометрически определено n (число электронов, участвующих в электродном процессе). В кислой среде IV и VI дают по 2 волны, $E_{1/2}$ 1-й с ростом pH становится отрицательнее, $E_{1/2}$ 2-й от pH не зависит. С ростом pH обе волны сливаются в одну общую волну, $E_{1/2}$ которой становится отрицательнее с ростом pH. Остальные ФК дают лишь по одной волне с $E_{1/2}$, изменяющимся с pH; 2-е волны этих ФК скрыты разрядом фона. Константа диффузионного тока (в случае IV и VI для 1-х волн) увеличивается почти вдвое при переходе от кислых к слабощел. р-рам и вновь падает почти вдвое при pH $> 9{,}0$; это соответствует возрастанию n от 1 до 2 с последующим снижением до 1 в щел. р-рах. В щел. р-рах появляется более отрицательная (3-я) волна. Коэф. переноса α, найденные из наклона волн, значительно меньше в кислых и сильнощел. р-рах, чем в слабощел. среде. Препаративный электролиз II и III при pH 4,8 дает соответствующие пинаконы (П), а при pH $\sim 8{,}0$ получается смесь карбинола и П. Авторы предполагают, что при подходе молекул ФК к поверхности электрода связь C=O поляризуется и одновременно О притягивает протон (H^+); далее происходит переход электрона и образуются свободные радикалы R, которые либо димеризуются в П, либо восстанавливаются до карбинола при более отрицательном E. Последний процесс и обусловливает появление 2-й волны, не зависящей от pH. В слабощел. р-рах наряду с R образуются также свободнорадикальные ионы R^-, которые восстанавливаются при более отрицательном E. Для волн ФК $E_{1/2}$ определяются главным образом индуктивным влиянием заместителей при C=O-группе. При pH 9,0 $E_{1/2}$ равны (насыщ. к. э.) VI — 1,223; I — 1,477; II — 1,486; III — 1,481; IV — 1,495; V — 1,550 *в*. С. М.

66983. **К вопросу об электролитическом разделении водорода и дейтерия на палладиевых катодах. Штаккельберг, Янс** (Zur elektrolytischen Trennung von Wasserstoff und Deuterium an Palladiumkathoden. Stackelberg M. v., Jahns W.), Z. Elektrochem., 1958, 62, № 3, 349—355 (нем.)

Для системы водн. р-р электролита — (β-Pd) — H_2 (газ) рассчитаны равновесные коэфф. разделения H и D: для системы газ — р-р q^0_{GL} равен 3,87 для малой конц-ии D и 3,32 для малой конц-ии H, для системы металл — газ соответственно q^0_{GM} 0,71 и 0,58, для системы металл — р-р q^0_{ML} 5,45 и 5,73 (индексы G, L и M относятся соответственно к газу, р-ру и металлу). Эксперим. проверка для процесса электролитич. насыщения Pd-жести в 0,67 н. H_2SO_4 с конц-ией D 22,87 мол.% дала $q^0_{GL} = 3{,}67 \pm 0{,}2$, $q^0_{ML} = 5{,}66 \pm 0{,}2$ и $q^0_{GM} = 0{,}68 \pm 0{,}03$. Согласно предварительным данным, аналогичные коэф. разделения H и трития равны $q^0_{GL} = 6{,}4$, $q^0_{ML} = 10$ и $q^0_{GM} = 0{,}6$. Анализ газа проводился масс-спектрометрически. Приближенно определен кинетич. коэф. разделения H и D; при увеличении плотности тока от 1 до 90 *ма/см²* коэф. соответственно меняются: q_{GL} от ~ 4 до $\sim 5{,}5$ и q_{ML} от $\sim 5{,}6$ до ~ 7. Отмечается затруднительность определения кинетич. коэф. из-за большого равновесного обмена и возможности протекания р-ции выделения водорода по двум механизмам. Г. Трусов

66984. **Электрометрия и коррозия под напряжением. II. Химические явления на медных электродах. Фанк, Гиддингс, Кристенсен, Эйринг** (Strain electrometry and corrosion. II. Chemical effects with copper electrodes. Funk Albert G., Giddings J. Calvin, Christensen Carl J., Eyring Henry), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 9, 1179—1183 (англ.)

Исследовалось влияние pH (0—14), газовой атмосферы и конц-ии (C, от 10^{-5} до 1 M) электролитов: NH_4OH, пиридина, $CuSO_4$, тартрата Na, NaCN, $CuCl_2$, $CuSO_4$ + NaCl, NH_4Cl и LiCl, на смещение потенциала (ΔE) Cu и продолжительность (t) его существования (время спада ΔE от максимума до половины максимума) под действием механич. деформации. Измерения проводились в ячейках с двумя Cu-электродами в виде проволок, один из которых подвергался действию нагрузки. В основном наблюдалось смещение E в отрицательную сторону. Кривые ($-\Delta E$, pH) в р-рах NaOH и HNO_3 проходят через максимум (135 *мв*) при pH ~ 11. При pH $\leqslant 2$ $-\Delta E \approx 5$ *мв*. Величина $-\Delta E$ возрастает при переходе от He и H_2 к O_2. Кривые ($-\Delta E$, $\lg C$) и (t, $\lg C$) имеют различную форму (с максимумами и минимумами) в зависимости от природы электролита. Результаты объясняются разрушением защитных пленок на металлах под действием деформации (сообщение I, РЖХим, 1958, 8363) с учетом скоростей р-ций $^1/_2$ $O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$ и $M \rightleftarrows M^{n+} + ne$. Г. Флорианович

66985. **Исследование электрохимического поведения металлов под тонкими слоями электролитов. Розенфельд И. Л., Павлуцкая Т. И.**, Тр. Ин-та физ. химии. АН СССР, 1957, вып. 6, 56—68

Описана установка для измерения поляризационных кривых (ПК) на электродах под тонкими слоями электролитов, толщина δ которых не меняется во времени. Измерены катодные и анодные ПК на Fe и Cu в 0,1 н. NaCl в объеме и под тонкими пленками (δ 70—300 μ); δ контролировалась во время испытания с помощью специально разработанного метода. Показано, что уменьшение δ приводит к ускорению катодных и торможению анодных процессов. На основе рассчитанного по предложенному методу соотношению между омич. и поляризационным сопротивлениями для коррозионных элементов под тонкими слоями электролитов сделан вывод о малой роли омич. составляющей в работе таких микроэлементов. Г. Флорианович

66986. **Химическая реакция в элементе с двуокисью марганца. Нейман, Финк** (Die chemische Reaktion im Braunsteinelement. Neumann Kurt, Fink Walter), Z. Elektrochem., 1958, 62, № 2, 114—122 (нем.)

Изучалось изменение хим. состава и структуры MnO_2 в результате разряда двуокисномарганцевых электродов (ДЭ) в р-рах 5M NH_4Cl и 2M $MgCl_2$. ДЭ приготовлялись путем электролитич. осаждения MnO_2 на Pt и графитовых электродах при 20, 80 и 90°. При разряде ДЭ, который производился в ячейке с Zn-электродом при $i = 0{,}4$ *ма/см²* в атмосфере N_2, измерялись напряжение, потенциалы φ электродов и pH, а также определялось кол-во Mn^{2+}, перешедшего в р-р. При разряде ДЭ в р-ре NH_4Cl значитель-

ные кол-ва Mn^{2+} переходят в р-р. С изменением состава исходной двуокиси Mn от $MnO_{1,84}$ до $MnO_{1,96}$ в р-р переходит от 95,5 до 50% Mn в виде Mn^{2+}. Состав осадка на электроде после разряда $MnO_{1,56-1,61}$. При уменьшении pH увеличивается кол-во Mn^{2+}, переходящего в р-р. В сильнокислых р-рах разряд MnO_2 практически идет до Mn^{2+}, в щел. р-рах — до Mn_2O_3 и Mn^{2+} (на 50%). В р-ре $MnCl_2$ при pH 3,2 и выше разряд MnO_2 идет до Mn_2O_3; Mn^{2+} переходит в р-р от 2 до 9%. Разрядная кривая ДЭ имеет 3 участка: спад φ в начале разряда до 1,4 *в*, медленное падение φ на среднем основном участке и затем быстрый спад, когда ~80% MnO_2 израсходовано. На первом участке Mn(4+) восстанавливается главным образом до Mn(3+); Mn^{2+} в р-ре практически не обнаруживается. На основном участке Mn(4+) восстанавливается до Mn^{2+}; содержание Mn(3+) в осадке мало меняется. По данным рентгеноструктурного исследования, твердые продукты разряда ДЭ имеют структуру исходной γ-MnO_2 с несколько увеличенными межплоскостными расстояниями в решетке. Предполагается, что в начале разряда разрыхленная и имеющая пустоты в решетке γ-MnO_2 поглощает H-атомы без изменения структуры: $MnO_2 \cdot xH_2O + H^+ \rightarrow MnOOH \cdot xH_2O + 1F$. С ростом содержания Mn(3+) в решетке падает φ, вследствие чего начинается восстановление до Mn^{2+} с выходом из решетки. Спад φ в конце разряда связан с уменьшением содержания Mn(4+) в решетке и ростом конц-ии Mn^{2+} в р-ре. П. Луковцев

66987. **Исследование распределения сурьмы в свинцовом аккумуляторе. Герман, Прёпстль** (Versuche über die Antimonverteilung im Bleiakkumulator. Herrmann W., Pröpstl G.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 9, 1154—1158 (нем.)

С помощью радиоактивного изотопа Sb^{124} изучалось распределение Sb в Pb-аккумуляторе. Общее содержание Sb в сплаве решеток 8%. Снимались авторадиограммы пластин (П). Sb^{124} вводилась в электролит (Э) и поочередно (или одновременно) в решетку положительной или отрицательной П. Режим обработки П: 1) 45-часовая формовка в 14%-ной H_2SO_4, 2) длительный заряд током 0,6 *а/дм²*, 3) циклирование и 4) прерывистый разряд. Sb в процессе обработки переходит в массу обеих П, в Э и сепараторы. Наибольшее кол-во Sb накапливается в массе отрицательной П (в результате 45-часовой формовки — до 92% от общего кол-ва Sb, находящейся вне решеток). В массе отрицательной П Sb больше накапливается при длительном заряде и циклировании, чем при 45-часовой формовке. Сделано предположение, что на решетке отрицательной П образуется SbH_3, который снова разлагается в массе и в Э. И. Киселева

66988. **Полярографическое изучение цианида ртути (2+) и стабильности цианистых комплексов Hg (2+). Ньюман, Кабрал, Хьюм** (A polarographic study of mercuric cyanide and the stability of cyanomercuriate ions. Newman Leonard, Cabral Joao de O., Hume David N.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1814—1819 (англ.)

Изучены полярографич. восстановление $Hg(CN)_2$ (I) и анодные волны Hg в цианидной среде в широких пределах pH. При pH < 6,0 электродный процесс необратим, при pH 5,5—12,0 волны I обратимы. При высоких конц-иях цианида, судя по величине наклона логарифмич. графика волны, происходит восстановление комплексов $Hg(CN)_3^-$ и $Hg(CN)_4^{2-}$. Из полярографич. данных найдены константы образования *K* этих комплексов при ионной силе 2,0 и 30°; для I, $Hg(CN)_3^-$ и $Hg(CN)_4^{2-}$ *K* равны соответственно 33,9; 38,1 и 40,6. С. Майрановский

66989. **Полярографические исследования металлических комплексов. I. Оксалат-аммиачный, глицинат-аммиачный и этилендиамин-аммиачный ряды комплексов трехвалентного кобальта. Маки, Симура, Цутида** (Polarographic studies of metallic complexes. I. Oxalato-ammine, glycinato-ammine and ethylenediamine-ammine series of cobalt (III) complexes. Maki Nobufumi, Shimura Yoichi, Tsuchida Ryutaro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 8, 909—912 (англ.)

Полярографически изучены комплексы (К) Co(3+), содержащие во внутренней сфере в различных соотношениях: а) оксалат-ионы (Ox) и NH_3, б) этилендиамин (En) и NH_3 и в) глицинат-ион (Gly) и NH_3. Все К (за исключением триоксалата, дающего одну волну) восстанавливаются необратимо, давая две волны, причем высота 1-й волны вдвое ниже 2-й. При последовательном замещении NH_3 в $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ на Ox или Gly $E_{1/2}$ 1-й волны образующихся К ряда а и в сдвигается в положительную сторону; при замещении на En (ряд б) $E_{1/2}$ становится отрицательнее. 2-я волна в ряду а и в отвечает восстановлению гексааквокомплекса Co(2+); в ряду б — восстановлению аквоэтилендиаминового К Co(2+). Графики {E, $\lg \cdot [i/(i_{np} - i)]$} для К всех 3 рядов линейны. С. Майрановский

66990. **Полярографическое исследование реакций 2,3-димеркаптопропанола с тяжелыми металлами и некоторыми окислителями. Зуман, Зуманова** (Polarographische Studie der Reaktionen des 2:3-Dimercaptopropanols (BAL) mit Schwermetallen und einigen Oxydationsmitteln. Zuman P., Zumanová R.), Tetrahedron, 1957, 1, № 4, 289—300 (нем.; рез. англ.)

Полярографически изучены р-ции 2,3-димеркаптопропанола (I) с 17 тяжелыми металлами (ТМ), цистином (II), O_2, H_2O_2 и бензохиноном (III). I дает анодную волну, $i_{(np)}$ которой пропорционален конц-ии I и может служить для аналитич. целей. Волны восстановления ТМ в присутствии I вследствие комплексообразования сдвигаются к отрицательным *E*. Анодная волна I в присутствии ТМ либо уменьшается из-за образования нерастворимого хелатного соединения (в случае Au(3+), Ag(1+), Hg(2+), фенилртути, Cu (2+)), либо падает с образованием новой, более положительной, волны, отвечающей деполяризации электрода получающимися соединениями с одной свободной SH-группой (в случае As(3+), Sb(3+) и Bi(3+)). Ni (2+), Co(2+) и Zn(2+) при низких pH не реагируют с I; при высоких pH Zn образует соединение 2-го типа, Ni и Co — соединение 1-го типа. As(5+) и Sb(5+) реагируют с I с образованием хелатов и органич. соединений типа фениларсона. Установлено, что I, реагируя с белковыми хелатными соединениями ТМ, разрушает их, соединяясь с ТМ. I легко окисляется в неактивные дисульфиды. Из полярографич. данных определены константы скорости р-ций I (pH 9,3, 20°) с H_2O_2 ~4 и с II ~7 *л/моль сек*. При взаимодействии I с III 2 моля III реагируют с обеими SH-группами I; при этом S присоединяется к C бензольного кольца с образованием замещенных в кольце гидрохинонов. С. Майрановский

66991. **Полярографическое исследование комплекса никель — пиридин. Розелли** (Estudio polarográfico del complejo niquel — piridina. Roselli Martin E.), An. Direcc. nac. quim., 1956, 9, № 18, 43—48 (исп.)

Изучено полярографич. поведение Ni^{2+} в р-рах, содержащих пиридин (I). Логарифмич. график волны комплекса Ni^{2+} с I представляет собой прямую с на-

клоном 28 *мв*. С ростом конц-ии I $E_{1/2}$ становится отрицательнее. Из зависимости $E_{1/2}$ от логарифма конц-ии I установлено, что в состав комплекса входят 4 молекулы I и что комплекс образуется лишь в р-рах с конц-ией I > 1 *М*.
С. Майрановский

66992. **Полярография ароматических гетероциклических соединений. III. Полярографическое восстановление изофлавонов.** **В о л ь к е, С а б о** (Polarographie aromatischer heterocyclischer Verbindungen. III. Polarographische Reduktion der Isoflavone. V o l k e J., S z a b ó V.), Collect. czechosl. chem. commun., 1958, 23, № 2, 221—228 (нем.; рез. русск.)
См. РЖХим, 1957, 40785.

66993. **Полярография хиноксалина. II. 6-замещенные производные.** **С т р и р, К а в а н ь о л** (The polarography of quinoxaline. II. 6-substituted derivatives. S t r i e r M u r r a y P., C a v a g n o l J. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 7, 1565—1568 (англ.)
В продолжение ранее опубликованной работы (сообщение I, РЖХим, 1958, 13917) в буферных р-рах с pH 2, 4, 6, 8 и 10 изучено полярографич. поведение 6-замещ. производных хиноксалина (I): амино-I (II), бром-I, этокси-I и метокси-I. Все изученные в-ва ведут себя аналогично I: при pH < 7 они дают 2 волны (В): 1-ю В восстановления с $n = 2$ до соответствующих 6-замещенных 1,4-дигидро-I и 2-ю — каталитич. В водорода. При pH 21-я В всех в-в, кроме II, разделяется на 2 одноэлектронные ступени. Перед 2-й в II при всех pH имеется небольшая предволна. При pH > 7 2-я В всех в-в исчезает. С ростом конц-ии $E_{1/2}$ 2-й В становится отрицательнее. С ростом pH на единицу $E_{1/2}$ 1-й В всех в-в становятся отрицательнее на 70 *мв* при pH < 6 и на 60 *мв* при pH > 6; $E_{1/2}$ 2-й В при всех pH становится отрицательнее на 55 *мв*. Показано, что $E_{1/2}$ 1-й В при всех pH (для всех в-в, кроме II) линейно изменяются с σ (сумма для мета- и пара-положений заместителя) константой ур-ния Гамметта.
С. Майрановский

См. также: Электроосаждение металлов 68093, 68098, 68107, 68115. Коррозия 67796, 67797, 67801, 67802, 67807, 67810, 67811. Полярография 67073, 67090, 67288. Электропроводность 66934, 66935. Методика электрохим. измерений 67250, 67253, 67265, 67267. Газовая электрохимия 66498, 66834. Электрохимия расплавов 66945

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

66994. **Химия поверхностных явлений.** **И с э м у р а, Т о с и д з о, К а г а к у**, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 11, 849—851 (японск.)
Обзор.

66995. **Молекулярное притяжение конденсированных тел.** **Д е р я г и н Б. В., А б р и к о с о в а И. И., Л и ф ш и ц Е. М.**, Успехи физ. наук, 1958, 64, № 3, 493—528
См. РЖХим, 1955, 18112; 1956, 6520, 77753; 1957, 11382.

66996. **Смачивание и связанные с ним явления.** **С а с а к и Ц у н э т а к а**, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 11, 856—863 (японск.)
Обзор.

66997. **Измерение сцепления жидкости с твердым телом методом угла отрыва. II.** **Б у з а г, В о л ь ф р а м** (Bestimmung der Haftfähigkeit von Flüssigkeiten an festen Körpern mit der Abreißwinkelmethode. II. B u z á g h A., W o l f r a m E.), Kolloid-Z., 1958, 157, № 1, 50—53 (нем.)
Показано, что константа K в найденном авторами ранее (сообщение I, РЖХим, 1957, 44215) ур-нии $\sin \alpha = 2\pi Kr/mg$, связывающем величину угла отрыва α с радиусом окружности капли r и массой капли m, зависит от поверхностного натяжения жидкости на границе с газом σ и величин краевых углов. Для капель воды на гладкой поверхности парафина и полистирола соблюдается теоретически выведенная авторами зависимость $K = (1/2\,\sigma)\,|\cos\Theta_2 - \cos\Theta_1|$, где Θ_2 и Θ_1 — краевые углы для набегающей и сбегающей границы жидкости. На шероховатой поверхности сцепление сильнее и значение K больше. Электролиты NaCl, $CuCl_2$ и $FeCl_3$ в конц-иях 0,1—1,0 *М* сравнительно мало влияют на K; при конц-ии $> 0{,}1$ *М* K несколько возрастает. Влияние электролита тем сильнее, чем меньше валентность катиона, и может быть объяснено возрастанием σ р-ра в присутствии соли.
И. Слоним

66998. **О негомогенных поверхностях раздела (активных граничных слоях).** **К р ё п е л и н, Н ё й м а н** (Betrachtungen über inhomogene Grenzflächen (Aktive Grenzschichten). K r o e p e l i n H a n s, N e u m a n n H a n s - J o a c h i m), Abhandl. Braunschweig. wiss. Ges., 1957, 9, 135—146 (нем.; рез. англ.)
Методом свилей сняты фотографии процессов, происходящих на границе жидких фаз, в различных точках которой поверхностное натяжение различно (РЖХим, 1957, 6919, 7706, 23891, 74079). При внесении капли гликоля или воды на границу C_6H_6/CCl_4 или капли анилина на границу глицерин/вода наблюдаются вихревые движения в капле. Переход жидкости на границе водн. р-р уксусной к-ты/этилацетат в ряде случаев происходит не путем диффузии, а рывками, «извержениями». Авторы считают, что движение жидкости перпендикулярно поверхности раздела связано с разностью поверхностного натяжения в соседних участках границы. Первоначально возникающее тангенциальное перемещение жидкости вдоль границы захватывает прилежащие слои и приводит к турбулентным токам. Авторы предлагают термин «активные граничные слои» для неравновесных участков границы раздела двух жидких фаз и примыкающих к ним слоев.
И. Слоним

66999. **Монослои изотактического полиоксипропилена.** **Х и б б е р д, А л е к с а н д е р** (Monolayers of isotactic polypropylene oxide. H i b b e r d G. E., A l e x a n d e r A. E.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 117, 455—456 (англ.)
Исследование диаграмм зависимости поверхностного давления, поверхностного потенциала и поверхностного момента от площади в монослоях изотактич. (I) и атактич. (II) формы полиоксипропилена показывает, что их свойства практически не отличаются друг от друга. Однако способность к самопроизвольному растеканию (без р-рителя) обоих полимеров по поверхности чистой воды резко различна: II легко образует монослой, I же вообще не растекается, что связано с различиями их агрегатного состояния.
А. Таубман

67000. **Влияние солей в водной подкладке на пленки стеариновой кислоты.** **У и т, С а р т о р, П о л и** (Effect of substrate salts on stearic acid films on water. W h e a t R., S a r t o r e J. E., P a u l e y J. L.), Trans. Kansas Acad. Sci., 1957, 60, № 4, 448—452 (англ.)
Для подтверждения гипотезы о том, что монослои (МС) под давлением могут рассматриваться как двумерные аналоги ионообменных смол, проведены предварительные опыты с МС стеариновой к-ты (I) в качестве «обменника». С помощью весов Ленгмюра определялась площадь A на молекулу I. Исследования проводились при значениях pH водн. подкладки 6,4;

4,5; 1,4 и 0,35 и в присутствии NaCl, KCl, $BaCl_2$, $KC_2H_3O_2$ и $NaC_2H_3O_2$. В отсутствие солей повышение кислотности подкладки вызывает уменьшение *A*. Анион соли, добавляемой к подкладке, увеличивает степень обмена с МС при каждом pH. Приведено объяснение наблюдаемого во всех опытах ионного обмена. М. Липец

67001. Влияние адсорбированных газов на физические свойства поверхностей твердых тел. Мёста (Der Einfluß adsorbierter Gase auf physikalische Eigenschaften der Oberfläche fester Körper. Moesta Hasso), Fortschr. chem. Forsch., 1958, 3, № 4, 657—721 (нем.)

Обзор, содержащий подробное описание теоретич. вопросов адсорбции физ. и хим. свойств поверхностных слоев и эксперим. методов получения и измерения высокого вакуума, нанесения сублимированных пленок, эмиссионной микроскопии, быстрой «вспышки», измерения электропроводности металлов и полупроводников, фотоэлектрич. и вибрационно-конденсаторного измерения контактной разности потенциалов и работы выхода электронов. Библ. 68 назв. З. Высоцкий

67002. Адсорбция в набухающих и ненабухающих системах. I. Площадь контакта. II. Изменение свободной энергии на единицу площади эффективного молекулярного контакта. Стамм (Adsorption in swelling versus nonswelling systems. I. Contact area. II. Free energy change per unit area of effective molecular contact. Stamm Alfred J.), Tappi, 1957, 40, № 9, 761—765, 765—770 (англ.)

I. Используя литературные данные по поглощению паров воды набухающими гелями (древесиной разных пород, лигнином, различными препаратами целлюлозы, крахмалом), белковыми в-вами (шелком, шерстью, казеином, желатиной, сывороточным альбумином) и синтетич. полимерами, автор показывает, что во всех этих случаях зависимость сорбированного кол-ва от p/p_s выражается сигмоидной изотермой 2-го типа по Брунауэру и может быть описана ур-нием БЭТ. Рассчитанная по этому ур-нию эффективная уд. поверхность сорбента Σ весьма велика — от 139 *м²/г* для хлопка до 960 *м²/г* для сополимера дивинилбензола с сульфированным стиролом и во много раз превышает уд. поверхность ненабухшего геля, определенную, напр., по адсорбции азота. Аэрогель, полученный из набухшей целлюлозы заменой воды последовательно на метанол и гептан и испарением последнего, сохраняет большую уд. поверхность. Кол-во воды, адсорбированное на гелях крахмала и на белках, соответствует поглощению 1—3 молей H_2O на мономерный остаток, а на целлюлозе — 0,3—0,5 молей. Рассчитанная по константе *C* ур-ния БЭТ теплота сорбции близка к экспериментальной. Ур-ние БЭТ может быть применено и к поглощению паров H_2O р-рами H_2SO_4, H_3PO_4, NaOH, KOH, LiBr, NaJ. Эффективная площадь мол. контакта, определенная с помощью ур-ния БЭТ, для этих систем еще больше, чем для гелей: от 1500 *м²/г* для H_3PO_4 до 5600 *м²/г* для KOH. Поглощение при $p/p_s = 0{,}95$ соответствует образованию 8—11 монослоев; на молекулу растворенного в-ва при образовании монослоя приходится 1—4 молекул воды; ур-ние БЭТ дает близкое к истинному значение для теплоты адсорбции.

II. При набухании гелей величина свободной энергии адсорбции воды π_e, отнесенная к единице площади эффективного мол. контакта, практически не зависит от природы геля. Для ряда образцов древесины, целлюлозы, крахмала, белков и др. получены значения $\pi_e \sim 132$ *эрг/см²*, ±2,4%. По-видимому, во всех системах поглощение воды обусловлено образованием H-связей. Величина π_e для гелей растет с т-рой, а Σ — уменьшается. При адсорбции паров ряда в-в: воды, низших спиртов, ацетона, хлороформа — на гелях π_e линейно растет с возрастанием обратной величины мол. объема конденсированных паров. По величинам π_e при насыщении определена работа адгезии и показано, что свободная поверхностная энергия для целлюлозы, ацетилцеллюлозы и шерсти равна 45—70 *эрг/см²*. И. Слоним

67003. Влияние адсорбции молекул на работу выхода и проводимость германия. I. II. Кинетика процесса. Ляшенко В. И., Литовченко В. Г., Ж. техн. физ., 1958, 28, № 3, 447—453, 454—459

I. Измерением контактной разности потенциалов (вибрационно-конденсаторным методом) и сопротивления *R* (зондовым компенсационным методом) монокристаллич. пластинок Ge *n*- и *p*-типа, обладающих уд. сопротивлением 7—55 *ом см* и собственным временем τ 100—1000 μсек., изучено изменение работы выхода φ и *R* вследствие адсорбции (А) дипольных (этанол, ацетон, окись углерода) и недипольных (бензол, кислород) молекул на Ge при давл. 2,5—70 *мм* рт. ст. и различных т-рах; изучено также влияние сухого и влажного воздуха. Во всех случаях (за исключением кислорода) А газов сопровождается уменьшением φ, причем *R* у *n*-образцов уменьшается, а у *p*-образцов растет. С ростом давления газов $|\Delta\varphi|$ увеличивается, а при повышении т-ры (уменьшающем А газов) снижается. Оценка величины поверхностного потенциала V_s показывает, что при А на *n*-Ge (*p*-Ge) V_s смещен в сторону отрицательных (положительных) значений. При А кислорода φ, как правило, растет.

II. Изучена кинетика изменения φ и *R* при А. В отличие от быстрого достижения стационарных значений при А на окисных полупроводниках в случае Ge стационарное состояние независимо от полярности молекул адсорбата устанавливается значительно медленнее — за несколько минут. Кроме быстрого процесса, свойственного и другим полупроводникам, наблюдается медленный процесс, идущий по экспоненциальному закону. Определено τ процесса, изменяющееся в широких пределах в зависимости от упругости адсорбируемых паров и т-ры, т. е. от степени покрытия поверхности Ge. Предполагается, что второй медленный процесс — результат затрудненного установления электронного равновесия между объемом Ge и заполненными внешними поверхностными уровнями (на поверхности внешнего тонкого оксидного слоя на исследованных образцах). З. Высоцкий

67004. Определение приближенной функции распределения адсорбционных мест из адсорбционных данных. Гелий. Стил (An approximate site distribution function from adsorption data; application to adsorbed helium. Steele William A.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 11, 1551—1557 (англ.)

Развит простой метод определения приближенной функции распределения для адсорбции (А) на неоднородной поверхности. Для применимости метода требуется, чтобы взаимодействие между адсорбированными молекулами было невелико, а общая энергия пленки была известна в функции давления. Получена ступенчатая функция распределения с числом и размерами ступеней, необходимыми для приспособления модели к опыту с желаемой точностью. Метод анализа применен для определения функции распределения из А He на нескольких поверхностях при 10—20° K. Изотермы и изостерич. теплоты А для этих систем рассчитаны из модели и сравнены с опытом (РЖХим, 1958, 604). Резюме авторов

67005. Сжатие и расширение адсорбентов с жесткой структурой при малых степенях покрытия. Фолман, Йейтс (Expansion-contraction effects in

rigid adsorbents at low coverages. Folman M., Yates D. J. C.), Trans. Faraday Soc., 1958, **54**, № 3, 429—440 (англ.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1955, 16060) измерено расширение (сжатие) стержней из пористого стекла (ПС) в результате адсорбции (А) NH_3, CH_3Cl, SO_2 и CCl_2F_2 при различных т-рах в интервале от —78 до 200° и степенях покрытия $0 < \Theta \leqslant 1$. Показано, что при почти всех т-рах и $\Theta \leqslant 0{,}05$ А этих полярных газов сопровождается небольшим расширением ПС; при $0{,}05 < \Theta < 0{,}35$ наблюдается сжатие ПС и при $0{,}35 < \Theta \leqslant 1$ вновь происходит линейно изменяющееся с Θ расширение ПС. При $\Theta > 1$ это явление осложняется начинающейся капиллярной конденсацией. Изменение длины образцов ПС в области сжатия обратимо и зависит от т-ры опыта. По данным для области $0{,}35 < \Theta \leqslant 1$ вычислены значения объемного модуля упругости ПС, хорошо согласующиеся с определенными ранее при А N_2, Ar и Kr. Обсуждены возможные причины сжатия ПС при А полярных газов и сделан вывод, что основной причиной является специфич. взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью ПС, обладающей, по-видимому, двумя типами адсорбционных мест (РЖХим, 1957, 18749). При самых малых Θ происходит А на поверхностных атомах Si или O ПС (расширение ПС); с ростом Θ начинается А на OH-группах ПС с помощью H-связей, изменяющих электростатич. взаимодействие соседних OH-групп ПС (сжатие (ПС); после заполнения всех OH-групп возобновляется А на других центрах с дальнейшим расширением ПС. Сжатие убывает в ряду $NH_3 > CH_3Cl > SO_2 > CCl_2F_2$, совпадающем с рядом уменьшения интенсивности взаимодействия этих молекул с OH-группами. Температурная зависимость сжатия для данного адсорбата также объясняется изменением прочности связи молекул адсорбата с OH-группами ПС. См. также РЖХим, 1955, 34183; 1956, 39217; 1957, 14947; 1958, 7336. З. Высоцкий

67006. К теории отбеливающего действия активных земель. Быков В. Т., Тр. Дальневост. фил. АН СССР, 1958, вып. 3, 65—70

Обзор. Библ. 26 назв.

67007. Измерение адсорбции растворенного вещества при растворении. Идзава (Izawa Kimie), Кагаку-но рёйки, J. Japan. Chem., 1957, **11**, № 10, 735—742 (японск.)

Обзор. Библ. 23 назв.

67008. Адсорбция ксантогенатов и аэрофлотов на разделе фаз жидкость — газ. Авилова Т. П., Сергеева А. С., Нагирняк Ф. И., Тр. Н.-и. и проектн. ин-та «Уралмеханобр», 1957, вып. I, 19—38

С помощью сталагмометра Траубе измерено поверхностное натяжение (σ) ряда собирателей и их смесей с пенообразователем на границе водн. р-р — газ. Полученные изотермы $\sigma = f(c)$ и $\Gamma = f(c)$ показали, что: адсорбция (А) ксантогенатов (Кс) и аэрофлотов (Аэ) на поверхности пузырьков воздуха происходит за короткий промежуток времени, соответствующий времени контакта в флотационной машине. А Кс возрастает с ростом углеводородной цепи; значение σ р-ров технич. Кс и Аэ близки к значениям, полученным для чистых в-в. Исключением является бутиловый Аэ СК, содержащий значительное кол-во поверхностноактивных примесей, снижающих σ р-ра на 50—60%. Исследование 2-компонентных смесей Кс или Аэ с сосновым маслом показало, что их А на границе жидкость — газ происходит независимо друг от друга. В случае 3-компонентных смесей происходит затрудненная А отдельных компонентов. Все Кс, за исключением этилового, обладают пенообразующей способностью, особенно отчетливо проявляющейся при больших конц-иях. Обнаружена высокая пенообразующая способность бутилового Аэ: образование устойчивого столба пены наблюдается при конц-иях 0,00015 *моль/л*. М. Липец

67009. Электронно-микроскопическое и адсорбционное исследования силиказолей и силикагелей. Киселев А. В., Лыгин В. И., Неймарк И. Е., Слинякова И. Б., Чэнь Вэнь-хан, Коллоидн. ж., 1958, **20**, № 1, 52—58 (рез. англ.)

Электронномикроскопическим методом исследован процесс формирования структуры скелета силикаксерогелей (СКГ) на различных стадиях созревания; исходного золя кремневой к-ты, золей, полученных пептизацией гидрогелей, промытых подкисленной водой с различными pH (1,9, 3,0, 6,5 8,2, 10,2), и СКГ, полученных высушиванием при 125° этих гидрогелей. Сочетанием различных приемов (диспергирование образцов гидрогеля ультразвуком, съемка на просвет, съемка угольных оболочек и отпечатков) установлено, что частицы золя, имеющие форму, близкую к сферической и размер 50—100 A, образуются на ранних стадиях жизни коллоида до образования гидрогеля. Дальнейшие процессы гелеобразования и сушки не приводят к существенному изменению размера частиц, но, в зависимости от pH промывных вод, сопровождаются различным агрегированием этих частиц, что в основном и определяет пористость получаемых СКГ. С уменьшением pH плотность упаковки частиц возрастает и размер пор уменьшается. Этот вывод подтвержден изотермами адсорбции паров метанола на тех же образцах СКГ: крупнопористым силикагелям по адсорбционным данным соответствует более рыхлая упаковка частиц. Размеры частиц, оцененные обоими методами, оказались в удовлетворительном согласии. А. Карнаухов

67010. Смачивание высокомолекулярных веществ. Сасаки Цунэсуэ, Кобунси, 1957, 6, № 68, 554—558 (японск.)

Обзор. Библ. 19 назв.

67011. Адсорбционная способность и удельная поверхность силикатов с трубчатым строением первичных кристаллов. Нолль, Кирхер, Зиберц (Adsorptionsvermögen und spezifische Oberfläche von Silikaten mit röhrenförmig gebauten Primärkristallen. Noll W., Kircher H., Sybertz W.), Kolloid-Z., 1958, **157**, № 1, 1—11 (нем.)

Измерены адсорбционная способность и уд. поверхность S хризотила, гарнирита и метагаллоизита. Из электронномикроскопич. наблюдений найдено, что S синтетич. хризотила равна 101, а синтетич. гарнирита 103 *м²/г*. Из измерений по методу БЭТ найдены соответственно значения 110 и 125 *м²/г*, что является еще одним доказательством трубчатой структуры первичных кристаллов. S метагаллоизита равна 64 *м²/г*. У природного хризотила значения $S_{БЭТ}$ варьируют от 10 и до 60 *м²/г* в зависимости от степени диспергирования. Дальнейшая механич. обработка приводит к уменьшению $S_{БЭТ}$, что может быть объяснено деформацией трубок. Нагревание и удаление летучих примесей приводит к значительному увеличению $S_{БЭТ}$. Опыты по адсорбции воды при 20° дают аналогичную картину. Резкое возрастание адсорбции воды на хризотиле и интервале значений p/p_s 0,6—0,9 обусловлено капиллярной конденсацией в пустотах первичных кристаллов. И. Гуревич

67012. Газовая хроматография. Кулонен (Kaasukromatografiasta. Kulonen Eino), Duodecim, 1958, **74**, № 4, 226—233 (финск.)

Обзор.

67013. Газовая хроматография. Дей (Gas chromatography. Day Peter), Research., 1958, **11**, № 1, 39—42 (англ.)

Обзор. Библ. 7 назв.

67014. Упрощенная математическая трактовка теории распределительной хроматографии. Хефтман (A simplified mathematical treatment of the theory of partition chromatography. Heftmann Erich), Chromatogr. Methods, 1957, 2, № 1, 5—8 (англ.)

Представлена упрощенная схема процесса распределительной хроматографии на примере разделения глицина и аланина в системе фенол — вода. На основании этой схемы выводится ур-ние $\alpha = (A_p/A_w)(1/R_f - 1)$, где α — коэф. распределения, A_p и A_w — площади поперечного сечения для водн. и фенольной фаз.
Б. Анваер

67015. Контроль работы хроматографической колонки при помощи радиочастотного осциллятора. Одзаки (Ożaki Tokuzo), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 6, 382—383 (японск.)

67016. Исследования в области хроматографии на бумаге. III. Влияние температуры на разделение аминокислот. IV. Влияние состава растворителя на разделение аминокислот. Харасава, Дандзё (Harasawa Shiro, Danjo Keiji), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 8, 1103—1108 (японск.)

III. Изучено влияние т-ры (5—40°) на R_f 9 аминокислот. Р-рители: *н*-бутанол-уксусная к-та-H_2O (100 : 25 : 25 по объему) (I); фенол-0,1%-ный NH_3 (100 : 25) (II); пиридин-акридин-H_2O (90 : 10 : 20) (III). Рост т-ры вызывает небольшое возрастание R_f. В случае III наблюдается заметное волнообразное увеличение R_f. Температурные изменения R_f для разных аминокислот примерно одинаковы, таким образом, т-ра слабо влияет на разделение.

IV. При увеличении содержания уксусной к-ты в I R_f возрастает, при увеличении содержания анилина в III R_f убывает. При увеличении содержания H_2O R_f во всех случаях возрастает. Так как эти изменения для различных аминокислот примерно одинаковы, то на эффект разделения они влияют очень мало. Часть II см. РЖХим, 1958, 10739.
Ли Мен-юн

67017. К изучению электрофореза. Сообщение 3. О влиянии степени диссоциации веществ на скорость их движения при электрофорезе на бумаге. Бербальк, Шир (Über den Einfluß des Dissoziationsgrades chemischer Substanzen auf ihre papierelektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit. 3. Mitt. zur Kenntnis der Elektrophorese. Berbalk H., Schier O.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 6, 1095—1098 (нем.)

Теоретически найдено, что путь (x), пройденный пятном при электрофорезе на бумаге, равен $x = \alpha w t V k$, где α — степень диссоциации, w — подвижность ионов, t — время, V — градиент потенциала (*в/см*), k — поправочный коэф. Применение этой ф-лы к эксперим. данным (сообщение 2, РЖХим, 1955, 54784) дает для k значение от $^1/_2$ до $^1/_3$. k Зависит от влажности бумаги и выражает собой замедляющее действие, оказываемое бумагой по сравнению со свободным электрофорезом.
Л. Дмитренко

67018. Хроматография в газовой фазе. Тирьон (La chromatographie en phase gazeuse. Thirion. M. B.), Instrum. et labs, 1958, № 3, 11—17 (франц., англ.)

Обзорная статья.
Б. Анваер

67019. Ионообмен. Кунин, Мак-Гарви, Зобиан (Ion exchange. Kunin Robert, McGarvey Francis X., Zobian Doris), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, Part 2, 681—686 (англ.)

Обзор. Библ. 173 назв.

67020. Электрофорез металлических комплексов на бумаге. Поведение трицианата Fe^{3+}. Одзима (Ojima Heijira), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1331—1334 (японск.)

67021. Электрокинетическое исследование ионного обмена на поверхности оксидных минералов методом потенциала протекания. Джохансен, Бьюкенен (An electrokinetic study by the streaming potential method of ion exchange at oxide mineral surfaces. Johansen P. G., Buchanan A. S.), Austral. J. Chem., 1957, 10, № 4, 392—397 (англ.)

Методом потенциала протекания (РЖХим, 1957, 7672) измерен электрокинетич. потенциал (ζ) для Al_2O_3 (I), SnO_2 (II), Fe_2O_3 (III) и TiO_2 (IV) в р-рах различных электролитов. Найдено, что в дистил. воде поверхность III и IV заряжена отрицательно, поверхность I и II — положительно. Для III при добавлении HCl абс. величина ζ ($|\zeta|$) уменьшается, что объясняется уменьшением кислотной диссоциации OH-групп поверхности и обменом OH^- на Cl^-. Увеличение $|\zeta|$ при добавлении KOH авторы объясняют образованием на поверхности III хорошо диссоциированной соли в результате катионного обмена. Увеличение $|\zeta|$ при добавлении фосфата и молибдата объясняется анионным обменом и избирательной физ. адсорбцией анионов. Добавление KCl почти не влияет на ζ. Добавление $NH_4Fe(SO_4)_2$ уже при низких конц-иях вызывает перезарядку поверхности. Поведение IV по отношению к электролитам сходно с III и объясняется авторами аналогичным образом. Для I и II при добавлении HCl $|\zeta|$ возрастает в результате образования на поверхности диссоциированного хлорида. При добавлении KOH происходит перемена знака ζ, что объясняется катионным обменом и избирательной физ. адсорбцией OH^-. Данные, полученные для фосфата, молибдата и цитрата, указывают на анионный обмен и на избирательную адсорбцию анионов, что приводит к изменению знака ζ. Ход кривых (ζ, c), полученных при отмывании I от цитратных, молибдатных и фосфатных анионов, подтверждает, по мнению авторов, наличие физ. адсорбции наряду с анионным обменом.
Д. Фридрихсберг

67022. Реакции ионного обмена с металлическими солями сополимеров бутадиена и ненасыщенных кислот. Купер (Ionic interchange reactions with metal salts of copolymers from butadiene and unsaturated acids. Cooper W.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 118, 628—629 (англ.)

Обнаружено, что Zn-соль жидкого сополимера бутадиена с акриловой к-той после нагревания с мелкораздробленным $Cd(CH_3COO)_2$ в присутствии ZnO содержит связанный Cd, причем его кол-во увеличивается с увеличением времени нагревания (в отделенном от $Cd(CH_3COO)_2$ переосаждением сополимере после 5-часового нагревания при 120° отношение Cd : Zn равно 0,9). Наблюдалась обратная замена Cd на Zn; ацетаты Mg и Pb также вступают в двойной обмен с солями сополимера. При применении окислов металлов степень обмена незначительна. А. Арест-Якубович

67023. Получение производных целлюлозы, обладающих ионообменными свойствами, и их ионообменная емкость по отношению к некоторым ионам металлов. Иритани (Iritani Hiroyasu), Якугаку кэнкю, Japan. J. Pharmacy and Chem., 1957, 29, № 1, 101—104 (японск.)

67024. Замещение адсорбированного в почвах натрия при гидролизе углекислого кальция. Бауэр, Гёрцен (Replacement of adsorbed sodium in soils by hydrolysis of calcium carbonate. Bower C. A., Goertzen J. O.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1958, 22, № 1, 33—35 (англ.)

В продолжение работы, опубликованной ранее

(РЖХим, 1957, 63233), изучена р-ция замещения Na, адсорбированного в почвах, $2Na(адс.) + CaCO_3 + H_2O \rightleftarrows Ca(адс.) + 2Na^+ + HCO_3^- + OH^-$, протекающая при выщелачивании известковых почв дождевой водой. Равновесные конц-ии $[Na^+]$ и $[Na(адс.)]$ подчиняются ур-нию Ленгмюра $[Na(адс.)] = k_1k_2[Na^+]/(1 + k_1[Na^+])$, где k_1 и k_2 — константы, $[Na^+]$ и $[Na(адс.)]$ — конц-ии растворенного и адсорбированного Na. Показано, что $[Na^+]$ и $[Na(адс.)]$ на любой высоте колонки с почвой после промывания известным кол-вом воды определяются упрощенными ур-ниями Томаса, Гистера и Вермейлена (РЖХим, 1955, 16067).

По резюме авторов

67025. **Извлечение меди из весьма разбавленных растворов методом тонущих частиц с применением минеральных поглотителей. Михеева А. И., Алесковский В. Б.**, Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 69—77

Методом тонущих частиц (РЖХим, 1957, 15676) изучена адсорбция ионов Cu в присутствии ионов щел. и щел.-зем. металлов на силикагеле и алюмосиликагелях, взятых как в чистом виде, так и насыщенных аммиаком или аминами. Показано, что алюмосиликаты непригодны для адсорбции Cu из природных вод, так как они обладают специфич. адсорбцией к ионам щел. и щел.-зем. металлов, вытесняющих Cu. Избирательные адсорбенты могут быть приготовлены либо путем насыщения алюмосиликатов аммиаком или этилендиамином, либо обработкой цинкалюмосиликата р-ром диэтилкарбамата Na. Такие адсорбенты количественно поглощают Cu из р-ров, содержащих 50 γ/*л* Cu^{2+} в присутствии 0,5 *г/л* солей. И. Гуревич

67026 Д. **Исследование обмена ионов щелочных металлов на сульфосмолах в различных растворителях. Горшков В. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ М., 1958

См. также: Адсорбция 66939, 66954, 66955, 66965, 67993, 69384, 69386, 69446; 25648Бх. Поверхност. натяжение, смачивание 68021. Хроматография 67591, 68436; 25670Бх. Ионный обмен 25649Бх, 25746Бх. Электрофорез 25645Бх, 26550Бх, 26630Бх, 26638Бх, 26642Бх, 26663Бх. Тонкие пленки 67739, 67862. Монослои 25794Бх

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

67027. **Получение и очистка стабильных и монодисперсных золей селена. Ватийон, Ван-Грюндербек, Отклер** (Préparation et purification d'hydrosols de sélénium stables et homéodisperses. Watillon A., Van Grunderbeekck F., Hautecler M.), Bull. Soc. chim. belges., 1958, 67, № 1-2, 5—21 (франц.; рез. англ.)

Приготовленные по методу Кройта и Ван-Аркеля с применением очень чистой воды гидрофобные золи Se отличаются значительной полидисперсностью и плохой воспроизводимостью. Это, по-видимому, обусловлено низкой и случайной конц-ией зародышей в применяемых реагентах. Восстанавливая окись селена в присутствии амикронов Au, можно получить вполне монодисперсные и хорошо воспроизводимые золи Se. После определения конц-ии ионов в золях кондуктометрич. методом золи подвергались очистке электродиализом в оригинальной установке, в которой непрерывная очистка воды производилась с помощью ионообменной смолы. И. Гуревич

67028. **Новый метод разделения смеси золей. Кришнамурти, Дхарешвар** (A new method for the separation of sols from sol-mixtures. Krishnamurti K., Dhareshwar B. V.), Current Sci., 1958, 27, № 2, 51 (англ.)

Предложен метод разделения смеси трех и более золей с зарядами частиц одного знака. Вдоль горизонтальной полоски фильтровальной бумаги, один конец которой погружен в смесь золей, а другой — в р-р соответствующего электролита (KCl, $BaCl_2$ или K_2SO_4 — в зависимости от природы применяемых золей), создается с помощью электродов из платиновой фольги небольшая разность потенциалов (порядка 3—12 *в/см*). Частицы различных золей, абсорбируя ионы из р-ра на бумаге в неодинаковой степени и приобретая таким образом заряды различной величины, движутся вдоль бумаги с различной скоростью, что ведет через 3—6 час. к явному разделению золей. В качестве иллюстрации приведено разделение смеси золей берлинской лазури, Sb_2S_3 и HgS. И. Гуревич

67029. **О фракционированной коагуляции фенолформальдегидной смолы водными растворами электролитов. II. Бузаг, Удвархейи, Хоркаи** (Über die fraktionierende Koagulation der Phenol-Formaldehyd-Harze mit wässerigen Elektrolytlösungen. II. Buzágh A., Udvarhelyi Katharina, Horkay F.), Kolloid-Z., 1958, 157, № 1, 53—57 (нем.)

Изучена фракционированная коагуляция фенолформальдегидной новолачной смолы (I) из р-ров в органич. р-рителе водн. р-рами CO_2. При прибавлении к р-ру I воды до начала коагуляции и пропускании CO_2 выпадают фракции коацервата, содержащего I, р-ритель и воду. Мол. конц-ия воды m_w, вызывающая коагуляцию, возрастает с уменьшением диэлектрич. проницаемости р-рителя ε_L в ряду метанол, этанол, ацетон, пропанол, изопропанол. Диоксан представляет исключение из общего правила. Для ряда спиртов и ацетона соблюдается эмпирич. соотношение $\varepsilon_L m_L + \varepsilon_w m_w = K$, где m_L — мол. конц-ия р-рителя при коагуляции, ε_w — диэлектрич. проницаемость воды, K — константа, равная ~ 2100. Соотношение кол-ва воды и р-рителя в коацервате не зависит от кол-ва прибавленного осадителя; вероятно, I при коагуляции захватывает из дисперсионной среды определенные коацерваты. С ростом длины цепи спирта в ряду метанол — этанол — пропанол относительное содержание воды в коацерватах уменьшается. Кол-во жидкости, захватываемое в каждой следующей фракции, меньше, чем в предыдущей; по-видимому, разделение фракций I связано не с различием в дисперсности, а с разной степенью органофильности. Часть I см. РЖХим, 1958, 34878. И. Слоним

67030. **Кондуктометрическое исследование коллоидных систем фосфатидов яйца в смесях третичного бутанола с водой. III a, b. Влияние цетилового спирта и холестерина на возрастание сопротивления при образовании опалесцирующих систем. Бюнгенберг-де-Йонг, Лексмонд** (Conductometric investigation of colloid systems of egg-phosphatides in tert-butanol-water mixtures. III a, b. Influence of cetylalcohol and of cholesterol on the increase in resistance at the formation of opalescent systems. Bungenberg de Jong H. G., Lexmond M. J.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wet., 1958, B61, № 1, 22—31; 32—43 (англ.)

Влияние возрастания отношения неэлектролит (НЭ) : : фосфатид (Ф) на ход кривых фактора сопротивления ϱ (сообщения I и II, РЖХим, 1958, 42782) подробно исследовано для цетилового спирта при 21,8° и холестерина при 38,7°. Анализ характера смещения пиков на графике ϱ — конц-ия бутанола позволяет

заключить, что ассоциация НЭ с Ф происходит на правых восходящих ветвях кривых ϱ. Исследования при различных конц-иях Ф приводят к выводу, что в максимуме ϱ ассоциаты имеют состав: 1 молекула цетилового спирта или холестерина — 4 молекулы Ф. В случае холестерина отношение 1:4 соответствует доступному пространству в бимолекулярных слоях Ф (в согласии с предварительной теорией, сообщение II), однако для цетилового спирта следовало бы ожидать отношения 1:2. Предполагается, что это отношение не достигается из-за тенденции ОН-групп препятствовать наивыгоднейшей взаимной ориентации положительных и отрицательных зарядов молекул Ф (расположенных в одной плоскости). Резюме авторов

67031. **Изоэлектрические точки и некоторые свойства амфолитных поверхностноактивных веществ. Сакакибара, Курата, Комори** (Sakakibara Seizaburo, Kurata Naoji, Komori Saburo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 10, 1294—1299 (японск.)

67032. **Фазовые переходы и структура мыл. Эдзаки, Овада, Ногути** (Ezaki Heihachi, Owada Kenzi, Noguchi Shun), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 7, 883—889 (японск.)

67033. **Критическая концентрация мицелообразования додецилсульфата натрия. Миура, Мацумото** (The critical micelle concentration of sodium dodecyl sulfate. Miura Masaji, Matsumoto Takeshi), J. Sci. Hiroshima Univ., 1957, A21, № 1, 51—56 (англ.)

Измерениями при 25° поверхностного натяжения, вязкости, электропроводности и поглощения света в р-ре пинацианолхлорида при длинах волн 550 и 600 $m\mu$ определена крит. конц-ия мицеллообразования додецилсульфата Na высокой степени чистоты: соответственно 0,0085, 0,0088, 0,0082 и 0,0072 · 10^{-3} М. Более низкие значения в последнем случае авторы объясняют солюбилизацией красителя мицеллами. И. Гуревич

67034. **Ультрамикроскопическое исследование процесса образования альгината кальция. Ведринский А. И.,** Сб. тр. Арханг. мед. ин-т, 1957, вып. 17, 207—212

С помощью ультрамикроскопа и специально сконструированной кюветы изучен процесс образования альгината Са при действии р-ров $CaCl_2$ (1 и 10%) на золи альгинатов NH_4 и Na различных конц-ий (0,004—0,4%). Для получения нерастворимого альгината Са в виде сплошного студня необходимо применять растворимый альгинат в конц-ии $\geqslant$0,4%. И. Гуревич

67035 К. **Почвенные коллоиды. Горбунов Н. И.** М., АН СССР, 1957, 147 стр. илл., 2 р. 50 к.

См. также раздел *Химия высокомолекулярных веществ* **и рефераты:** Поверхностно-активные в-ва 67916, 68870, 68871, 68874, 68891; 25800Бх. Мыла 68872, 68873, 68877, 68892. Эмульсии 68879. Гели 69224.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

67036. **О разделении редкоземельных элементов в неоднородном магнитном поле. Ноддак, Ноддак, Вихт** (Zur Trennung der Seltenen Erden im inhomogenen Magnetfeld. Noddack Walter, Noddack Ida, Wicht Elisabeth), Z. Elektrochem., 1958, 62, № 1, 77—85 (нем.)

Изучалось влияние различных факторов на эффективность разделения (ЭР) редкоземельных элементов (РЗЭ) в неоднородном магнитном поле. Если р-р смеси РЗЭ перемещается перпендикулярно силовым линиям поля, то происходит фракционирование ионов в соответствии с величинами их магнитных моментов: более парамагнитные ионы перемещаются в область большей напряженности поля, менее парамагнитные и диамагнитные — в область меньшей напряженности. Анализируемый р-р помещают в латунную кювету, полость которой выложена слюдой. К полости подходят 2 капилляра для ввода и 3 — для удаления р-ра, а через середину кюветы проходит Pt-проволочка диам. 0,1 *мм*, припаянная к нижней стенке кюветы и соединенная с батареей; система охлаждается током воздуха. Кювету помещают между полюсами электромагнита с наконечниками определенной конфигурации. Расположение капилляров в кювете дает возможность разделить р-р после опыта на 3 слоя: верхний (D), средний (N) и нижний (P). Мерой ЭР является разность средних атомных весов РЗЭ между слоями D и P. Величина ЭР зависит от разности т-р между Pt-проволокой и стенкой кюветы (уменьшение этой разности ведет к понижению ЭР), продолжительности воздействия поля (наибольшая разность атомных весов между слоями P и D достигается за 3600 сек., но из-за нагревания магнита нецелесообразно увеличивать время выше 1800 сек.), напряженности и степени неоднородности поля и конц-ии РЗЭ в исследуемом р-ре (плоский максимум ЭР лежит при 15%-ной конц-ии р-ров РЗЭ). Если начальная конц-ия компонента смеси составляет C_0 ат.%, а после t сек. воздействия поля она изменяется в слое D до C ат.%, то ход фракционирования можно выразить ур-нием $C/C_0 = \{2b + k\exp[-(2b + k)t]\}/(2b + k)$, в котором постоянные k и $2b$ соответственно равны 2,233 · 10^{-4} и 8,288 · 10^{-4}. Вычисленная и экспериментально найденная кривые зависимости отношения конц-ии компонентов смеси в слое P к конц-ии тех же компонентов в слое D от порядкового номера РЗЭ не совпадают, но имеют одинаковый ход. Обе кривые имеют четкий максимум между Nd и Dy и минимум при Sm. Н. Полянский

67037. **Синтез алмаза. Цудзимура, Нода** (Tsujimura Shigeo, Noda Tokiti), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 11, 1283—1287 (японск.)

67038. **Термическая обработка кремния с применением метода зонного нагрева. Тёйерер, Уилан, Бриджерс, Бьюлер** (Heat treatment of silicon using zone heating techniques. Theuerer H. C., Whelan J. M., Bridgers H. E., Buehler E.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 12, 721—723 (англ.)

Нагревание кремния до 400—1200° обычно приводит к изменению электрич. сопротивления, времени жизни носителей тока (τ), а иногда и типа проводимости. Термич. обработка кремния производилась в кварцевой трубке длиной 56 *см* и диам. 1,9 *см*, на которую намотана индукционная катушка, соединенная с генератором. Во время опыта кварцевая трубка перемещается относительно индукционной катушки с определенной скоростью; кварцевые части прибора охлаждаются водой. В этих условиях кремний можно нагревать при

400—1200° без значительного уменьшения τ. Если же выключить водяное охлаждение, то в тех же температурных условиях τ резко уменьшается; эти изменения авторы связывают с загрязнением кремния примесями, содержащимися в кварцевой трубке. При этом наибольшее влияние на τ оказывают примеси, быстро диффундирующие в Si, особенно Fe и Cu. Значительное изменение τ достигается травлением образцов HF + HNO_3 перед термич. обработкой. Н. Полянский

67039. **Регенерация ванадия из разбавленных растворов ванадата с помощью ионообменных смол.** К а м и я (Kamiya Seigo), Котё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 10, 1121—1124 (японск.)

67040. **Разделение ниобия и титана методом ионного обмена.** **А л ь т ш у л е р О. В., С у б б о т и н а Е. А., А ф а н а с ь е в а А. Ф.,** Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 5, 1192—1199

Разработана схема разделения Nb и Ti в виде их комплексных ионов с применением анионообменной смолы ЭДЭ-10. Данные, полученные при изучении равновесия и кинетики ионного обмена Nb и Ti, указывают на существование в солянокислых р-рах нескольких типов комплексных ионов, состав которых определяется конц-ией HCl. Сопоставление поведения Nb и Ti в их индивидуальных и смешанных р-рах говорит об образовании комплексных ионов, включающих оба элемента, что сильно затрудняет их разделение. Изучение поведения Ta в солянокислых р-рах показало, что адсорбция его в отличие от адсорбции Nb и Ti имеет неионнообменный характер.

Резюме авторов

67041. **О восстановлении нептуния до трехвалентного состояния химическим методом.** **Г е л ь м а н А. Д., М е ф о д ь е в а М. П.,** Атомная энергия, 1958, 4, № 3, 271—274

Спектрофотометрическим методом установлено, что в 1—1,5 *M* азотнокислом и солянокислом р-рах формальдегидсульфоксилат натрия (ронгалит) с конц-ией ⩾5 *г/л* восстанавливает на воздухе Np(4+) до Np(3+). Равновесие р-ции восстановления достигается практически за 30—45 мин. Полнота восстановления и устойчивость Np(3+) повышаются при проведении опытов в атмосфере N_2. В солянокислой среде восстановлению Np(4+) благоприятствует также увеличение общего содержания восстановителей в р-ре (N_2H_4 + ронгалит), хотя сам N_2H_4 и не восстанавливает его до Np(3+). В оптимальных условиях (1 *M* HCl, 20 *г/л* $N_2H_4 \cdot HCl$, 10 *г/л* ронгалита, атмосфера N_2) Np(4+) восстанавливается на 95%, а в азотнокислых р-рах в среднем на 70%. В последних Np(3+) менее устойчив к окислению кислородом воздуха. Действие ронгалита на смесь Np(5+) и Np(6+) в 1,3 *M* HNO_3 приводит к образованию примерно в равных кол-вах Np(3+) и Np(4+). Np(3+) в смеси с Np(4+) обнаруживает бóльшую устойчивость к окислению кислородом воздуха. Приведены кривые спектров поглощения исходных р-ров Np и восстановленных ронгалитом на воздухе и в атмосфере N_2. А. Москвин

67042. **Исследование перйодата меди и натрия.** **Н я с я н е н, У г г л а, С а л о** (Studies on copper sodium periodate. Näsänen Reino, Uggla Rolf, Salo Anneli), Suomen kem., 1958, 31, № 3, B176—B179 (англ.)

Исследован перйодат $Cu_2NaJO_6 \cdot xH_2O$ (РЖХим, 1955, 34250). Высушиванием исходного осадка над P_2O_5 при комнатной т-ре получен $Cu_2NaJO_6 \cdot 2{,}2H_2O$ (I). Соединение I теряет всю воду при 115° в вакууме; в процессе обезвоживания I структурные изменения, по-видимому, не происходят. Приведены термогравиметрич. кривые, ИК-спектр и дебаеграмма I. Резюме авторов

67043. **Быстрый метод регенерации нитрата серебра.** **Я н Ю й - ф э й, Ц з у н Ж у н ь - т у н,** Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 7, 330 (кит.)

67044. **О некоторых свойствах оксибензоата бериллия.** **К у р д ю м о в Г. М., С е м е н е н к о К. Н.,** Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 3, 265—267

Оксибензоат Be (I) получен взаимодействием расплавленной бензойной к-ты с основным карбонатом Be при 150—160°. Рентгенографич. методом и методом термич. анализа установлено, что I существует в нескольких кристаллич. модификациях. Низкотемпературная форма I, устойчивая ниже 200°, образованию которой на кривой нагревания соответствует эндотермич. эффект, кристаллизуется в монокл. сингонии с *a* 21,02 ± ± 0,05, *b* 12,29 ± 0,05, *c* 34,90 ± 0,05 kX, β 91°. По мнению авторов, эту модификацию I можно рассматривать как третью оксисоль Be, в основе кристаллич. структуры которой лежит тип алмаза. Судя по порошкограмме, высокотемпературная модификация I идентична модификации, образующейся при кристаллизации из расплава при 270—280°. Получено нестойкое сольватное соединение низкотемпературной формы I с C_6H_6, содержащее на 1 молекулу оксисоли 2—3 молекулы C_6H_6, кристаллизующееся в тетрагон. сингонии с параметрами *a* 15,1 и *c* 12,3 kX. Н. Красовская

67045. **О получении безводного йодистого лития.** **Т а н а н а е в И. В., П е т у ш к о в а С. М., Ш п и н е в а Г. В.,** Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 5, 1071—1074

Различные способы получения безводн. LiJ, в том числе: взаимодействие алкоголята Li и литийэтила с йодистым этилом, воздействие элементарного йода на металлич. Li в р-ре бензола и толуола, обезвоживание $LiJ \cdot 3H_2O$ в токе HJ при 300° и плавление той же соли в вакууме, не дали удовлетворительного результата. Предложен метод получения практически полностью безводн. LiJ путем нагревания его водн. соли и последующей возгонки в вакууме при 800—850° и давл. ∼ 0,01 *мм* рт. ст. Резюме авторов

67046. **Получение чистого сульфида цинка.** **Д и е в Н. П., О к у н е в А. И.,** Тр. Ин-та металлургии. Уральский фил. АН СССР, 1957, вып. 1, 65—68

Изучены способы получения чистого ZnS. Экспериментально проверены и рекомендуются: сухой способ, основанный на взаимодействии ZnO с H_2S; комбинированный способ (мокрый и сухой), основанный на взаимодействии $ZnSO_4$ с $Na_2S_2O_3$ в водн. р-ре с последующей доводкой продукта сухим путем.

Резюме авторов

67047. **О получении и некоторых свойствах аморфной окиси алюминия.** **Т е й х н е р** (Sur la préparation et quelques propriétés d'alumine amorphe. Teichner Stanislas), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 9, 1429—1431 (франц.)

Для получения аморфной окиси Al через охлажденный до 0° р-р $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ в 700 *мл* безводн. CH_3OH пропускают медленный ток NH_3. Пропускание газа прекращают, как только вес исходного р-ра увеличится на 21 *г*. Полученный осадок освобождают от примесей NH_4Cl, которые извлекают CH_3OH в аппарате Сокслета. Затем препарат высушивают над P_2O_5 в вакууме. Высушенное в-во имеет состав $Al_2O_3 \cdot 2{,}66\,H_2O$, но кроме химически связанной воды содержит и адсорбированную. Последняя полностью удаляется при высушивании продукта в вакууме (10^{-3} *мм* рт. ст.) при 75°. С повышением т-ры постепенно удаляется конституционная вода, причем после нагревания до 450° на 1 моль Al_2O_3 остается 0,15 моля H_2O. Судя по ходу изотермы адсорбции N_2, продукты дегидратации имеют микропористую структуру с порами практически одинакового размера. По-видимому, отщепление воды не сопровождается существенным увеличением диаметра пор.

Поскольку полученные препараты имеют высокую уд. поверхность, они могут быть использованы в качестве катализаторов. Н. Полянский

67048. Об образовании сульфида таллия. Нанобашвили Е. М., Шелиа Н. Г., Иваницкая Л. В., Сакартвелос ССР Мецниеребата Академиис моамбе, 1957, 19, № 5, 557—562 (груз.); Сообщ. АН ГрузССР, 1957, 19, № 5, 557—562 (русск.)

Изучена р-ция образования сульфида Tl в системе типа $TlNO_3 - Na_2S - H_2O$ с применением методики физ.-хим. анализа и установлено, что в этой системе образуется лишь одно соединение — нормальный сульфид Tl_2S — в достаточно широком интервале отношений реагирующих компонентов и pH среды. Изучена р-ция образования смешанных сульфидов Tl и Pb и установлено, что в системе $TlNO_3 - Pb(NO_3)_2 - Na_2S - H_2O$ образуются смешанные сульфиды типа $Tl_2S \cdot PbS$. Показана возможность определения малых кол-в Tl меченым Na_2S с применением S^{35} в качестве радиоактивного индикатора. Высказано предположение о практич. применении меченого Na_2S для определения малых кол-в металлов, дающих труднорастворимые сульфиды. Резюме авторов

67049. О нитриде кремния. Ламюр, Билли (Sur le nitrure de silicium. Lamure Jules, Billy Michel), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 22, 1931—1933 (франц.)

Показано, что при нагревании Si в атмосфере N_2 образуется только 1 нитрид Si_3N_4 (I). Прежние данные (Weiss L., Engelhardt T., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1910, 65, 38) относительно образования Si_2N_3 и SiN не подтвердились. Р-ция между Si и N_2, начинающаяся при 1240 ± 10°, при этой т-ре протекает медленно и практически останавливается, как только вся поверхность Si окажется покрытой пленкой I. При 1315° скорость р-ции увеличивается за счет возрастания скорости кристаллизации I. Выше т-ры плавления Si (1410°) р-ция протекает нацело, так как в этих условиях образуется пористая пленка I, не препятствующая проникновению N_2 к поверхности кремния. I — белое кристаллич. в-во, химически очень устойчивое, не взаимодействующее со щелочами, с трудом поддающееся действию конц. H_2SO_4 и HF или расплавленных карбонатов. Кислород не действует на I при 1000°, но окислы металлов реагируют с I при т-ре их диссоциации. Как показали данные рентгенографич. исследования, I изоморфен Ge_3N_4 (Lesbie W. C. и др., J. Metals, 1952, **4**, 204). Параметры ромбич. решетки I *a* 13,14, *b* 8,60, *c* 7,74 A, *Z* = 12, ϱ(рентг.) 3,17, ϱ 3,120 ± 0,005. Н. Красовская

67050. Образование карбида титана. Накагава (Nakagawa Masanao), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 4, 379—383 (японск.)

67051. Моногидрат сульфата титанила и аммония. Таки (Taki Sadao), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 11, 1288—1289 (японск.)

67052. Получение тетрахлорида урана. Гаррисон (Preparation of uranium tetrachloride. Harrison E. R. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1958, № GP/R 2409, 9 pp., ill.) (англ.)

Метод получения килограммовых кол-в UCl_4 основан на хлорировании UO_2 четыреххлористым углеродом в парообразной фазе. Хлорирование выполняют в цилиндрич. реакторе, снабженном нагревательным устройством, тарелками для помещения исходного продукта, термопарой для измерения т-ры, трубкой для ввода H_2 или N_2 и обратным холодильником для конденсации паров CCl_4. В качестве исходного продукта для получения UCl_4 берут UO_3 или U_3O_8. 4 *кг* окисла помещают на тарелки и, продувая H_2, повышают т-ру до 670°. Поддерживая т-ру на этом уровне в течение 1—2 час., восстанавливают исходный продукт по пирофорной и весьма активной UO_2. Затем охлаждают систему до 500°, вытесняют H_2 очищ. азотом и вводят CCl_4 с такой скоростью, чтобы в обратном холодильнике сконденсировалось 50—75 *мл* жидкости. Этот слой CCl_4 играет роль регулятора давления в системе и р-рителя для летучих продуктов р-ции, в частности для UCl_5. Хлорирование длится 10 час. Однако для достижения полноты превращения UO_2 в UCl_4 хлорирование продолжают еще 15 час., после чего т-ру повышают до 650° и поддерживают на этом уровне еще в течение 2 час. При этой т-ре UCl_4 переходит в жидкое состояние, а непрореагировавшие окислы и оксихлориды всплывают на поверхность и хлорируются дополнительно. Затем прибор охлаждают (усиливая ток N_2), снимают холодильник и извлекают темно-зеленый UCl_4. После высушивания UCl_4 его нагревают в вакуумном сублимационном аппарате при 500° в течение 5—6 час. После охлаждения удаляют охлаждаемый водой холодильник, на котором сконденсировались летучие органич. примеси (2—3%), заменяют его другим холодильником и возгоняют UCl_4 при 700°. Невозгоняющийся остаток (∼3% от исходного кол-ва) в-ва состоит в основном из непрореагировавшего кислородного соединения U. Состав очищ. сублимацией продукта отвечает ф-ле $UCl_{4,01}$. Таким образом, описанный метод дает возможность получить UCl_4, свободный от других хлоридов U. Приведены колич. данные о растворимости UCl_5 и UCl_6 в CCl_4 при различных т-рах. Н. Полянский

67053. Градация восстановительной способности двойных гидридов типа $LiXH_4$. Шмидт, Нордвиг (Abstufung des Reduktionsvermögens von Doppelhydriden des Typs $LiXH_4$. Schmidt Max, Nordwig Arnold), Chem. Ber., 1958, **91**, № 3, 506—515 (нем.)

Для колич. сравнения восстановительной способности $LiXH_4$, где X — Al (I), B (II) и Ga (III), исследованы стехиометрия и скорость р-ций восстановления кетонов и альдегидов действием I—III. В эфирных р-рах циклопентанон (IV), циклогексанон (V), бензальдегид (VI), ацетальдегид (VII) и ацетон (VIII) мгновенно и экзотермически реагируют с I по ур-нию: $4RC(=O)R' + I \rightarrow Li[(Al(OC(R)(R')H)_4]$, где R' — H или радикал; при гидролизе полученных бесцветных комплексов образуются соответствующие спирты. Аналогичные р-ции с II менее экзотермичны, и расход реагентов в отношении 4 : 1 подтвержден только для р-ций II с VI и с VII; комплексы окрашены в желтоватый цвет; р-ция между V и II, взятыми в отношении 4 : 1, не протекает количественно даже при кипячении в течение 90 мин. Получение светло-коричневого $Li[Ga(OC(R)(R')H)_4]$ из IV и III требует применения избытка (∼ 250% от теории) IV. Качественно доказана растворимость в эфире комплексов, образующихся из V и I, VI и I или II, VII и II. Испытана чувствительность различных методов открытия присутствия непрореагировавших I или II; для открытия I наиболее чувствителен метод обработки эфирного р-ра водой и введение бромтимолового синего (открывается $4{,}1 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*), для II — сине-зеленое окрашивание при введении хинона в эфирный р-р (открывается $3{,}8 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*). Относительная восстановительная способность I, II и III, определенная из расхода гидридов при р-ции эквимолярной смеси гидридов с V или VIII в отношении 1 : 1 : 4, равна соответственно 100, 32—36 и 15—18. При р-циях смесей I и II с V, VI или VII наблюдены другие отношения, что объяснено ошибками определения содержания I и II в эфирных р-рах, вызываемыми растворимостью комплексов. И. Рысс

67054. Изучение основных солей и гидроокисей металлов. II. Основные хлориды и гидроокись цинка. Аксельруд Н. В., Спиваковский В. Б., Ж. неорган. химии, 1958, **3**, № 2, 269—277

При помощи варианта потенциометрич. метода изучен состав и произведение активностей (ПА) осадка, выпадающего при прибавлении небольших кол-в NaOH к избытку р-ров $ZnCl_2$ как в отсутствие, так и в присутствии различных конц-ий NaCl. Состав осадка во всем изученном диапазоне конц-ий ($ZnCl_2$ 3,28—0,004, NaCl 0—4 *моль/л*) соответствует соли $Zn(OH)_{1,5}Cl_{0,5}$, ПА для которой найдено равным $4 \cdot 10^{-14}$. Исследована область pH от 4,10 до 7,66. Основная соль через 78 суток превращается в гидроокись с ПА $0,4 \cdot 10^{-17}$. Результаты потенциометрич. исследования сопоставлены с результатами изучения осаждения Zn из р-ра $ZnCl_2$ р-ром NaOH, содержащим NaCl. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 39154.

Резюме авторов

67055. О связи бор — азот. IV. Изучение химического поведения боразенов. Бехер (Über die Bor—Stickstoff-Bindung. IV. Untersuchungen zum chemischen Verhalten der Borazene. Becher Hermann J.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **288**, № 3-4, 235—240 (нем.)

Для уточнения донорных свойств N в боразенах изучено их взаимодействие с рядом соединений 3-валентного B, обладающих акцепторными свойствами. За ходом р-ций следили по изменению давления при оттаивании замороженных смесей компонентов. $B(CH_3)_3$ и $(CH_3)_2BF$ не присоединяются к $(CH_3)_2BNH_2$ и $(CH_3)_2BN(CH_3)_2$ при —100°. BCl_3 и $(CH_3)_2BN(CH_3)_2$ при —90° количественно образуют продукт присоединения состава $(CH_3)_2BN(CH_3)_2 \cdot BCl_3$, при —60° распадающийся по ур-нию $(CH_3)_2BN(CH_3)_2 \cdot BCl_3 \rightarrow (CH_3)_2BCl + Cl_2BN(CH_3)_2$. Жидкий $Cl_2BN(CH_3)_2$ с т. пл. —43° постепенно димеризуется, образуя белые кристаллы. BF_3 дает с $(CH_3)_2BNH_2$ неустойчивое соединение, которое тут же распадается с образованием $(CH_3)_2BF$ и белого твердого полимера F_2BNH_2. Продукт присоединения BF_3 к $(CH_3)_2BN(CH_3)_2$, образующийся при —105°, также малоустойчив и разлагается на $(CH_3)_2BF$ и кристаллич. $F_2BN(CH_3)_2$. Присоединение к боразенам BF_3 и BCl_3, обладающих сильными акцепторными свойствами, может быть объяснено образованием галогенного мостика, как в димерах галогенидов Al. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 49335. И. Слоним

67056. Исследование основных хлоридов алюминия. Леви, Брёй (Contribution à l'étude des chlorures basiques d'aluminium. Lévy Léone Walter, Breuil Hélène), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 20, 2510—2513 (франц.)

При взаимодействии $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (I) и $Al(OH)_3$ (II) (I берут в кол-ве 0—2,5 моля на 1000 *г* р-ра; вес II составляет 18—60% от веса I) при 100—125° в зависимости от конц-ий компонентов выделяются $AlCl_3 \cdot 2Al(OH)_3 \cdot 6H_2O$ (III) или $AlCl_3 \cdot 4Al(OH)_3 \cdot 7{,}5H_2O$ (IV). IV образуется при конц-ии 175—305 *г* $AlCl_3$ на 1000 *г* р-ра, затем выделяется **III**, часто содержащая примесь I. При обычной т-ре р-ция протекает крайне медленно. При т-ре кипения в конц. р-рах равновесие достигается спустя 24 часа после начала опыта. II растворяется в конц. р-рах **I** в кол-ве 1,4 моля на 2 моля I в 1000 *г* р-ра. Термогравиметрич. разложение III при повышающейся т-ре показывает наличие для III площадки при 20—140°, тогда как **IV** постепенно теряет в весе. Для выяснения степени гидратации **IV** применен метод остатков. Оказалось, что при 0° и 25° IV содержит 7,5 молекул H_2O, а при 50° 7 молекул H_2O. Н. Красовская

67057. Химия и физическая химия силикатов натрия в насыщенном растворе глауберовой соли. Тило (Die Chemie und physikalische Chemie der Natriumsilicate in gesättigter Glaubersalzlösung. Thilo Erich), Forsch. und Fortschr., 1958, **32**, № 3, 65—72 (нем.)

Обзорный доклад на ежегодном собрании Хим. о-ва ГДР 5 января 1957 г. Библ. 9 назв. В. Ш.

67058. Продукты анодного окисления разбавленных растворов ацетата свинца и их термическое разложение. Сеньёрен, Брене (Produits d'oxydation anodique des solutions diluées d'acétate de plomb et leur décomposition thermique. Seigneurin Laurent, Brenet Jean), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 8, 1187—1189 (франц.)

Продукты анодного окисления выделялись на Pt-электроде, погруженном в 0,01 н. р-р $(CH_3COO)_2Pb$, pH которого добавлением NaOH или CH_3COOH доводился до определенного значения. Из р-ров с pH $\geqslant 8$ выделяется ромбич. α-модификация PbO_2 с параметрами решетки a, b и c, равными соответственно 4,954, 5,954 и 5,477 Å. Эта модификация при 200° начинает разлагаться до $PbO_{1,90}$ с параметрами решетки a 4,980, b 5,944 и c 5,445 Å. Выше 200° разложение приводит к образованию ряда промежуточных окислов; конечным продуктом является PbO. Из р-ра с pH 4 в результате анодного окисления выделяется продукт, отличный от ромбич. и тетрагон. модификаций PbO_2. По мнению авторов, выделяющийся продукт можно рассматривать как ромбич. модификацию с деформированной решеткой. Максим. содержание O в этом продукте соответствует ф-ле $PbO_{2,12}$; при нагревании до 200° он превращается в тетрагон. модификацию PbO_2. Из р-ров с pH 4 выделяется смесь тетрагон. модификации с фазой состава $PbO_{2,2}$ Н. Полянский

67059. Гидразин и его производные. Ред. Рид (Hydrazine and its derivatives. Ed. Reed R. A., Lect., Monogr. and Repts. Roy. Inst. Chem., 1957, № 5, 49 pp.) (англ.)

Обзор. Библ. 100 назв. А. Н.

67060. Возможное существование катиона $POBr_2^+$ и некоторые свойства оксибромида фосфора, трибромида галлия и их ионного соединения состава 1 : 1. Гринвуд, Уоррал (The possible existence of the cation $POBr_2^+$ and some properties of phosphorus oxybromide, gallium tribromide, and their ionic 1 : 1 addition compound. Greenwood N. N., Worrall I. J.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, **6**, № 1, 34—41 (англ.)

Т-ра плавления $POBr_3$ (I) 56,4°, плотность d_4^t между 62,3 и 130° $d_4^t = 2{,}8335 - 0{,}002487\,(t - 55)$, поверхностное натяжение между 56,4 и 100° $\gamma = 41{,}2 - 0{,}167 \times (t - 55)$ *дн см*$^{-1}$, поверхностная свободная энергия $\omega = 895 - 3{,}22\ (t - 55)$, парахор $[P] = 255{,}3 \pm 3{,}4$, динамич. вязкость (η в *спуаз*) уменьшается от 2,729 при 54,5° до 1,655 при 113,15°, энергия активации вязкого течения (E_η в *ккал моль*$^{-1}$) равна 3,21 при 56,4° и 2,85 при 90°, константа Бачинского (B в *мл спуаз г*$^{-1}$) 0,0513, электропроводность $\varkappa \leqslant 4 \cdot 10^{-8}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$. Для Ga_2Br_6 (II) т. пл. 122,5°, $d_4^t = 3{,}1199 - 0{,}00247\ (t - 120)$ (между 117,8 и 135,9°), $\gamma = 35{,}5 - 0{,}15\ (t - 120)$ (в той же области т-р), $\omega = 1200 - 4{,}5\,(t - 120)$, $[P] = 482{,}0 \pm 2{,}5$, η уменьшается между 117,6 и 137,4° от 3,052 до 2,400, $E_\eta = 3{,}94$ при 122,5° и 3,70 при 135°, $B = 0{,}0560$, $\varkappa = 7 \cdot 10^{-6}$ при 122,5°. Диаграмма плавкости **I — II** указывает на образование конгруэнтно плавящегося при 154—155° комплекса $GaBr_3 \cdot POBr_3$ (**III**); для **III** определены $d_4^t = 2{,}8855 - 0{,}00162(t - 155)$, $\eta = 4{,}921$ при 161,2°; $\varkappa$ при 161,2° растет со временем и достигает постоянного значения $2{,}302 \cdot 10^{-3}$ через 3 часа; экстраполяция к нулевому времени значения $\varkappa$ равна $1 \cdot 10^{-3}$. Исходя из свойств **III** и сравнения свойств исследованных в-в

со свойствами соответствующих хлоридов, авторы приписывают III строение $POBr_2^+GaBr_4^-$. И. Рысс

67061. **Химия высокомолекулярных неорганических соединений, в частности фосфатов и силикатов.** **Тило** (Die Chemie hochmolekularer anorganischer Verbindungen, im besonderen der Phosphate und Silikate. Thilo Erich), Chem. Techn., 1958, **10**, № 2, 70—74 (нем.)

Доклад на Международном симпозиуме по химии высокомолекулярных в-в в Праге в сентябре 1957 г. В. Ш.

67062. **Химия соединений хромила. Хартфорд, Даррин** (The chemistry of chromyl compounds. Hartford Winslow H., Darrin Marc), Chem. Revs, 1958, 58, № 1, 1—61 (англ.)

Обзор. Библ. 275 назв.

67063. **Получение кислых фосфитов щелочных металлов. Эберт** (Herstellung von sauren Alkalimetallsalzen der phosphorigen Säure. Ebert M.), Collect. czechosl. chem. commun., 1958, **23**, № 2, 165—171 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 44277.

67064. **Исследование продуктов разложения соли $Na_4UO_8 \cdot 9H_2O$. Положенская Л. П.,** Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 10, 2323—2326

При нагревании водн. р-ров $Na_4UO_8 \cdot 9H_2O$ (I) с конц-ией U $5 \cdot 10^{-3}$ — 0,68 *M* при 80° в течение 2—4 час. выпадает микрокристаллич. осадок желтого цвета состава $Na_2U_2O_9 \cdot 6H_2O$ (II) (при конц-ии NaOH над осадком $\leqslant 2{,}0$ н.). При обработке II избытком NaOH + + H_2O_2 при нагревании II растворяется с образованием I. Конц. HNO_3 переводит II в $UO_2(NO_3)_2$. При нагревании р-ров I в воде, NaOH и HNO_3 при 100° образуется соль темно-кирпичного цвета состава $Na_8U_4O_{22} \cdot 3H_2O$ (III), если конц-ия NaOH над осадком 2,0 н. и конц-ия U в р-ре $\geqslant 0{,}1$ *M*. III не гидролизуется горячей водой. Менее устойчивый гидрат $Na_8U_4O_{22} \cdot 21H_2O$ (IV) оранжевого цвета выпадает из р-ров I в 2,0 н. NaOH с конц-ией U 0,1 и 0,3 *M* при нагревании последних при 78°. IV при промывании горячей водой гидролизуется с образованием $Na_7HU_4O_{22} \cdot 21H_2O$ (V). Приведены межплоскостные расстояния II, III и IV. Индивидуальность II и III доказана хим. и рентгенографич. методами. Приведены вероятные структурные ф-лы II, III, IV и V. Ю. Муромский

67065. **О дисмутации солей урана. Окада, Ниси, Уэда,** Кёто дайгаку когаку кэнкюдзё ихо, Bull. Engng Res. Inst. Kyoto Univ., 1956, **10**, 22—23 (японск.)

67066. **Различные проблемы синтеза ферритов. Курихара, Такасу** (Kurihara Kazunobu, Takasu Shin-ichiro), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 11, 1256—1261 (японск.)

67067. **Некоторые наблюдения в связи с получением окислов нептуния. Коллинс, Филлипс** (Some observation on the preparation of neptunium oxides. Collins D. A., Phillips G. M.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 6, № 1, 67—69 (англ.)

Гидроокись Np(5+) получают действием р-ра NH_3 на р-р нитрата Np(5+) в 1 *M* HNO_3. Осадок высушивают в стеклянном сосуде, а затем прокаливают в Pt-приборе. При нагревании гидроокиси Np(5+) до 150° образуется Np_3O_8 наряду с NpO_2. После 3 час. прокаливания в атмосфере Ar при 600° Np_3O_8 количественно переходит в NpO_2. Рентгенограммы Np_3O_8 и U_3O_8 сходны, но не идентичны. NpO_2 устойчив к нагреванию на воздухе до 1000° и в атмосфере H_2 до 600°. Насыпной вес обычной формы NpO_2 цвета хаки составляет 1,2 *г/см³*. Кроме того, получена черная форма с насыпным весом 5,2 *г/см³*. Обе формы имеют идентичные рентгенограммы и одинаковые параметры решетки (*a* 5,4223 ± 0,0002 кХ); ρ(рент.) 11,14 *г/см³*. Н. Полянский

67068. **Исследование комплексных соединений меди с некоторыми α-аминокислотами. Костромин А. И., Векслина В. А.,** Уч. зап. Казанск. ун-та, 1957, **117**, № 2, 193—195

Полярографическим методом установлено, что α-аминопропионовая к-та (АН) при pH 8,7 и α-аминомасляная к-та (ВН) при pH 8,7—10,0 образуют с ионами Cu^{2+} комплексы CuA_2 и CuB_2, константы нестойкости *K* которых соответственно равны $6{,}8 \pm 0{,}2 \cdot 10^{-16}$ и $1{,}4 \pm 0{,}2 \cdot 10^{-15}$ при 25° и $\mu = 1{,}0$. Показано, что при pH 4,0—6,0 ВН образует комплекс, содержащий 2 молекулы ВН на 1 ион Cu^{2+}, его $K = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$. Л. Волштейн

67069. **Тиокомплексы серебра и растворимость сульфида серебра. Шварценбах, Гюбели, Цюст** (Thiokomplexe des Silbers und die Löslichkeit von Silbersulfid. Schwarzenbach G., Gübeli O., Züst H.), Chimia, 1958, **12**, № 3, 84—86 (нем.)

Поскольку образование труднорастворимых осадков металлов идет через различные одно- и многоядерные продукты, равновесный р-р содержит не только катионы соответствующего металла, но и частицы, содержащие другие металлы. Поэтому истинная растворимость осадка не может быть вычислена из произведения растворимости (ПР), но должна определяться экспериментально. Истинная растворимость сульфида и гликолята Ag определена методом радиоактивных индикаторов с применением Ag^{110}. Конц-ия свободных ионов Ag^+ определялась потенциометрич. методом по потенциалу Ag-электрода. Потенциометрически найденная конц-ия ионов Ag^+ в равновесии с Ag_2S точно отвечает вычисленной по ПР. В зависимости от pH Ag_2S различно взаимодействует с ионами H^+: $Ag_2S + 2H^+ \rightleftarrows 2Ag^+ + H_2S$ (при pH < 6) и $Ag_2S + H^+ \rightleftarrows 2Ag^+ + HS^-$ (при pH > 8). Общая растворимость осадка Ag_2S до pH 4 не зависит от конц-ии ионов H^+ в р-ре и на несколько порядков превосходит конц-ию свободных ионов Ag^+. При pH > 5 растворимость Ag_2S повышается и при pH 7 проходит через максимум, уменьшаясь при дальнейшем возрастании pH. Эту закономерность авторы объясняют зависимостью характера равновесия между осадком и р-ром от pH: $Ag_2S + H_2S \rightleftarrows 2AgSH$ (при pH < 4) и $Ag_2S + 2HS^- + H_2S \rightleftarrows 2[Ag(SH)_2]^-$ (до pH 8). В более щел. области образовавшиеся комплексы способны отщеплять протоны. AgHS является более слабой к-той, чем H_2S, но ион AgS^- является более сильным комплексообразователем по отношению к иону Ag^+, чем ион HS^-. На этом основании авторы допускают образование многоядерных комплексов при осаждении Ag_2S. Н. Полянский

67070. **Термическое разложение внутрикомплексных соединений одновалентного серебра с 8-оксихинолином. Уэндландт, Ван-Тассел** (Thermal decomposition of 8-quinolinol chelates of silver (I). Wendlandt Wesley W., Van Tassel James H.), Science, 1958, 127, № 3292, 242 (англ.)

Исследовано термич. разложение двух модификаций комплекса Ag(1+) с 8-оксихинолином (I). Более устойчивая желтая модификация при нагревании теряет в весе в интервале т-р 140—280°, достигая постоянства веса при 280—370°; затем разложение идет дальше до металлич. Ag, полностью заканчиваясь при т-ре ~505°. Зеленая модификация уменьшается в весе при т-рах > 120°, достигая постоянства при 225—415°; затем разложение идет до металлич. Ag, полностью заканчиваясь при т-ре 600°. В обоих случаях не было достигнуто постоянства веса, соответствующего потере одной молекулы I, что указывает на невозмож-

ность удаления I без полного разрушения комплекса.

Ю. Харитонов

67071. О соединениях хлорида и бромида трехвалентного золота с кислородсодержащими органическими соединениями. Функ, Кёлер (Über Verbindungen des Gold(III)-chlorides(-bromides) mit sauerstoffhaltigen organischen Komponenten. Funk H., Köhler H.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, 294, № 3—4, 233—241 (нем.)

Качественно исследована растворимость $AuCl_3$ (I) и $AuBr_3$ (II) в различных органич. р-рителях. Описано взаимодействие I и II с кислородсодержащими органич. соединениями, выделены продукты р-ций. I образует следующие продукты присоединения: с $(C_2H_5)_2O$ очень гигроскопичные и неустойчивые бледно-желтые кристаллы $2AuCl_3 \cdot 3(C_2H_5)_2O$, растворимые в $CHCl_3$, нерастворимые в CCl_4, петр. эфире и CS_2; с 1,4-диоксаном — желтый $AuCl_3 \cdot C_4H_8O_2$, темнеющий при осторожном нагревании, т. пл. 88—89°, нерастворим в петр. эфире и CS_2, растворим с разложением в воде и спирте; с бензофеноном — желтые кристаллы $AuCl_3 \cdot C_6H_5COC_6H_5$, растворимые в кислородсодержащих органич. р-рителях (КР), разлагающиеся без плавления выше 117°; с бензойной к-той — $AuCl_3 \cdot C_6H_5COOH$, т. пл. 65°; с трифенилкарбинолом (III) образуются 2 соединения: $2AuCl_3 \cdot HOC(C_6H_5)_3$ (оранжевые кристаллы, растворимые в эфире и спирте, медленно разлагающиеся при осторожном нагревании выше 110°, теряющие III при дальнейшем нагревании, т-ра плавления остатка после потери III 131°) и $4AuCl_3 \cdot 3HOC(C_6H_5)_3$ (устойчивые кристаллы, медленно подвергающиеся воздействию влаги, растворимые в $CHCl_3$, разлагающиеся выше 120°, теряя III; т-ра плавления остатка после потери III 172—173°). Аддукты I со спиртами получить не удалось, так как при взаимодействии с I спирты окисляются в альдегиды. Также не удалось выделить продукты присоединения I и алифатич. кетонов вследствие происходящих окислительных процессов. II образует следующие продукты присоединения: с $(C_2H_5)_2O$ красные кристаллы $AuBr_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, легко растворимые в $CHCl_3$, спирте и других КР, в воде (вероятно, с разложением), почти мгновенно расплывающиеся на воздухе; с C_2H_5OH темно-красные неустойчивые кристаллы $AuBr_3 \cdot C_2H_5OH$, очень гигроскопичные (аналогичное соединение образуется с CH_3OH — темно-красные иглы, очень чувствительные к влаге), с ацетоном неустойчивое черное некристаллич. в-во, нерастворимое в воде и в конц. к-тах, легко растворимое в $CHCl_3$ и ацетоне, вспучивающееся при нагревании и полностью разлагающееся выше 300°. Аналогично р-ции с ацетоном реагирует II и с другими алифатич. кетонами. С фенолом II образует красное кристаллич. в-во состава $AuBr_3 \cdot C_6H_5OH$, очень чувствительное к влаге, легко растворимое в $CHCl_3$ и КР. С β-нафтолом получается аналогичное содинение состава $AuBr_3 \cdot C_{10}H_7OH$.

Ю. Харитонов

67072. Кондуктометрическое исследование ферроцианидных комплексов двухвалентной ртути. Саксена, Бхатнагар (Conductometric study on mercury(ic) ferrocyanide complexes. Saxena Ram Sahai, Bhatnagar C. S.), Naturwissenschaften, 1958, 45, № 6, 128—129 (англ.)

По положению изломов на кривой кондуктометрич. титрования $Hg(NO_3)_2$ (I) р-ром $K_4Fe(CN)_6$ (II) авторы идентифицируют следующие ферроцианидные комплексы 2-валентной ртути: $Hg_2Fe(CN)_6 \cdot 2Hg(NO_3)_2$, $Hg_2Fe(CN)_6 \cdot Hg(NO_3)_2$, $Hg_2Fe(CN)_6 \cdot 0{,}5Hg(NO_3)_2$, $Hg_2Fe(CN)_6$, $Hg_2Fe(CN)_6 \cdot 0{,}5K_4Fe(CN)_6$ и $Hg_2Fe(CN)_6 \cdot K_4Fe(CN)_6$. При титровании II р-ром I образуются $K_2HgFe(CN)_6$, $K_2HgFe(CN)_6 \cdot 0{,}5Hg(NO_3)_2$, $Hg_2Fe(CN)_6$ и $Hg_2Fe(CN)_6 \cdot 0{,}5Hg(NO_3)_2$. Окраска осадков, образующихся при добавлении I к II, постепенно меняется от желтой к зеленой, а затем к синей. Эти изменения окраски авторы связывают с образованием следов берлинской лазури. Образующиеся осадки сорбируют взаимодействующие ионы. Для понижения сорбции и повышения четкости изломов на кривой кондуктометрич. титрования целесообразно добавлять спирт.

Н. Полянский

67073. Полярографическое исследование салицилатного комплекса галлия. Зелянская А. И., Баусова Н. В., Изв. Сибирск. отд. АН СССР, 1958, № 3, 52—59

Установлено, что в кислых салицилатных р-рах (рН 2,5—4,0) Ga дает хорошо выраженную волну с потенциалом —0,998 *в* относительно н.к.э. Между конц-ией Ga в р-ре и значением диффузионного тока существует линейная зависимость. С применением амальгамного капельного электрода установлено, что восстановление Ga из салицилатных р-ров протекает необратимо. Образующийся комплексный ион имеет ф-лу $[GaSal_3]^{3-}$, константа нестойкости равна $1{,}93 \cdot 10^{-6}$. Выяснено влияние соединений других элементов на полярографирование Ga. Из резюме авторов

67074. Растворимость нитрокобальтиатов таллия и цезия. Коренман И. М., Шеянова Ф. Р., Вишневская Т. Н., Братанов Б. И., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 5, 1188—1191

Определена растворимость $Tl_3[Co(NO_2)_6]$ (I) в воде при 10—30° и в р-рах NaCl, $NaNO_3$ и Na_2SO_4 при 20°. Произведение растворимости (ПР) I при 20° равно $1{,}4 \cdot 10^{-15}$. Определена растворимость $Cs_3[Co(NO_2)_6]$ (II) при 20° в воде и р-рах $NaNO_3$, Na_2SO_4 и $Mg(NO_3)_2$. Установлено, что ПР II равно $3{,}5 \cdot 10^{-16}$.

Резюме авторов

67075. О соединениях циркония. VI. Реакции между хлористым цирконилом и солями щавелевой кислоты. Такаги (Takagi Sadashige), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 10, 1568—1572 (японск.)

Часть V см. РЖХим, 1958, 35699.

67076. Образование сольватов монохлоридом серы. Чанд, Хамдард, Лал (Formation of solvates in sulphur monochloride. Chand Ram, Hamdard G. S., Lal Kundan), J. Indian Chem. Soc., 1958, 35, № 1, 28—30 (англ.)

Непосредственным взаимодействием S_2Cl_2 с сухими $FeCl_3$, $CuCl_2$, $CoCl_2$, $ZnCl_2$, $MnCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $CdCl_2$, $SrCl_2$, $CuSO_4$, CuO, BiOCl, пиридином и α-пиколином получены (в скобках ТВ означает твердое в-во): $FeCl_3 \cdot 2S_2Cl_2$ (темное ТВ), $CuCl_2 \cdot S_2Cl_2$ (кирпично-красное ТВ), $CoCl_2 \cdot 2S_2Cl_2$ (розовое ТВ), $ZnCl_2 \cdot S_2Cl_2$ (желтовато-белое ТВ), $MnCl_2 \cdot S_2Cl_2$ (темно-желтое ТВ) $CaCl_2 \cdot 8\ S_2Cl_2$ (белые кристаллы), $BaCl_2 \cdot 4S_2Cl_2$ (темно-желтое ТВ), $CdCl_2 \cdot 2S_2Cl_2$ (серовато-белое ТВ), $SrCl_2 \cdot S_2Cl_2$ (желтовато-белое ТВ), $2CuSO_4 \cdot S_2Cl_2$ (белые кристаллы), $CuO \cdot S_2Cl_2$ (темное ТВ), $BiOCl \cdot S_2Cl_2$ (желтовато-белое ТВ), $C_5H_5N \cdot S_2Cl_2$ (красновато-желтые кристаллы), $C_6H_7N \cdot 2S_2Cl_2$ (темная жидкость).

Ю. Харитонов

67077. Спектрофотометрическое исследование соединений молибденовой кислоты с комплексными цианидами. I. Комплексы с ферроцианидами. Витекова (Spektrofotometryczne badania nad związkami kwasu molibdenowego ze sprzężonymi cyjankami. I. Kompleksy ze związkami prusydowymi. Witekowa Stanisława), Zesz. nauk. Politechn. łódzkiej, 1957, № 18, 23—37 (польск.; рез. русск., англ.)

Исследовано в кислой среде взаимодействие $(NH_4)_2MoO_4$ с $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_5NO_2]$, $K_3[Fe(CN)_5NH_3]$ и $K_3[Fe(CN)_5H_2O]$. Во всех случаях установлено образование комплексов 1 : 1, независимо от рН. H_2WO_4 с указанными комплексными цианидами не реагирует.

Определены мол. коэф. поглощения и μ(макс.) соединений комплексных цианидов с H_2MoO_4.

Из резюме автора

67078. **Роданидные комплексы марганца, железа, кобальта и никеля.** **Яцимирский К. Б., Кораблева В. Д.,** Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 2, 339—345

Для нахождения констант нестойкости комплексов $MnCNS^+$ (I), $FeCNS^+$ (II), $CoCNS^+$ (III) и $NiCNS^+$ (IV) применен колориметрич. индикаторный метод (РЖХим, 1957, 76819), заключающийся в изучении смещения равновесия в р-ре $Fe(CNS)_3$ посредством введения соли исследуемого металла. С увеличением ионной силы в определенных пределах константы нестойкости I, II, III и IV увеличиваются. При пересчете на нулевую ионную силу константы нестойкости сохраняют постоянство до значений ионных сил порядка 0,7—0,8 и равны для I 0,058 ± 0,002, II 0,047 ± ± 0,003, III 0,031 ± 0,002, IV 0,021 ± 0,001. Изменение устойчивости I—IV не отличается от порядка Эрвинга — Вильямса: устойчивость возрастает от Mn к Cu и снижается у Zn. В. Кораблева

67079. **О нитрозилгалогенидах железа и кобальта.** **Хибер, Бек** (Zur Kenntnis der Nitrosylhalogenide von Eisen und Kobalt. Hieber W., Beck W.), Z. Naturforsch., 1958, **13b**, № 3, 194—195 (нем.)

Действием сухой NO на смесь Fe с $Fe(CO)_4Br_2$ или $Fe(CO)_4J_2$ синтезированы соответственно $Fe(NO)_3Br$ (I) и $Fe(NO)_3J$ (II). Комплексы I и II легко разлагаются с выделением NO, причем устойчивость и растворимость в неполярных р-рителях увеличиваются в ряду $Fe(NO)_3Cl$ (III) → I → II. Действием Br_2 на $Co(CO)_3NO$ и J_2 на $Fe(NO)_2(CO)_2$ могут быть получены соответственно $[Co(NO)_2Br]_2$ и $Fe(NO)_2J$. На основании предположения о наличии в I—III и $[Co(NO)_2X]_2$ (IV) (X — Cl, Br, J) координационных связей Fe — NO и Co — NO за счет электронов группы NO предложены структурные модели: для I—III тетраэдрическая и для IV — из двух взаимно перпендикулярных плоскостей, в одной из которых лежат связи Co — NO, а в другой — связи $Co(X)_2Co$ с мостиками из атомов X. Найдено, что II при 295 и 195° K диамагнитен, при 77° K становится парамагнитным. IV не обнаруживает в бензольных р-рах дипольного момента; для II и I найдены дипольные моменты, равные соответственно 3,5 и 3,7 *D*, что авторы считают подтверждением правильности предложенных моделей. Оценено значение дипольного момента связи металл — NO, равное 1—1,3 *D*. Ю. Харитонов

67080. **Реакция комплексообразования гексацианоферро-иона с ионами щелочных и щелочноземельных металлов.** **Сюй Гуан-сянь, Хэ Ши-хуэй,** Кюсюэ тунбао, Научн. вестн., Scientia, 1957, № 14, 433—434 (кит.)

67081. **Простой способ синтеза карбонила железа.** **Ямамото, Тамаоку, Тимото,** Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 12, 584 (японск.)

67082. **О реакции обмена кобальта в некоторых комплексных соединениях кобальта.** **Масима** (Mashima Michio), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 9, 1413—1416 (японск.)

67083. **Продукты замещения, образуемые карбонилом никеля с *трис*-трифторметилфосфином.** **Эмелеус, Смит** (Substitution compounds of tristrifluoromethylphosphine with nickel carbonyl. Emeléus H. J., Smith J. D.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 527—528 (англ.)

$Ni(CO)_4$ реагирует с избытком $(CF_3)_3P$ (I), образуя смесь $(CF_3)_3P \cdot Ni(CO)_3$ (II) и $[(CF_3)_3P]_2Ni(CO)_2$ (III). Р-ции протекают при комнатной т-ре, но кратковременное слабое нагревание способствует образованию III; при 70° II и III быстро разлагаются. Т-ра плавления II равна от —30 до —31,5°, давление пара между 0° и 50° $\lg p(мм) = 7{,}161 - 1629/T$, т. кип. 107,5 ± 1°, ΔH(исп.) = 7450 *кал/моль*, константа Трутона 19,6. Для III $p < 1$ *мм* рт. ст. при 20°. II и III — бесцветные, самовоспламеняющиеся на воздухе жидкости, не действующие на стекло и на Hg, разлагающиеся на солнечном свету; они гидролизуются р-ром NaOH при 100°, образуя CHF_3. I не реагирует с $Ni(PCl_3)_4$ при т-рах < 60°; при 80° происходит полное разложение смеси на Ni, I и PCl_3. $(CF_3)_3As$ и $(CF_3)_3Sb$ неспособны образовывать продукты замещения. И. Рысс

67084. **Исследование продукта щелочного окисления комплекса никеля с диметилглиоксимом.** **Кудо** (Kudo Ichiro), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 12, 1792—1794 (японск.)

67085. **III. Сульфитные и сульфитоаммиачные соединения родия.** **Лебединский В. В., Шендерецкая Е. В.,** Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 8, 1768—1774

Показано, что при взаимодействии $(NH_4)_2SO_3$ и $H_3[RhCl_6]$ образуется $(NH_4)_3[Rh(SO_3)_3] \cdot 2H_2O$ (I), растворяющийся в избытке $(NH_4)_2SO_3$. Взаимодействие $K_2S_2O_5$ с $H_3[RhCl_6]$ приводит к образованию $K_3[Rh(SO_3)_3] \cdot 2H_2O$ (II). При действии на I аммиака получается легко растворимое в воде аммиачное соединение Rh, выделенное и охарактеризованное в виде $(CNH(NH_2)_2H)_3[Rh(NH_3)_3(SO_3)_3]$ (III). Действие NH_3 на II приводит к образованию $[K_3Rh(NH_3)_3(SO_3)_3] \cdot 3{,}5H_2O$ (IV). Авторы полагают, что в сульфитных соединениях Rh сернистая к-та выступает в своей таутомерной форме HO—HS(=O)O. Результаты измерений мол. электропроводности показали, что III и IV относятся к 4-ионным электролитам, т. е. в отличие от ионов Na^+ ионы K^+, NH_4^+ и гуанидиния не входят во внутреннюю сферу комплексных соединений Rh. По мнению авторов, группы SO_3 в случае комплексных соединений Rh в ряду кислотных радикалов, расположенных по убывающей силе *транс*-влияния, стоят значительно левее хлора. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 25397. Н. Красовская

67086. **Комплексные соединения иридия с аммиаком.** **Лебединский В. В., Новоженюк З. М.,** Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 2, 286—291

Описано получение комплексных соединений $Na_5NH_4[Ir(SO_3)_3(NH_3)_3]_2 \cdot 14H_2O$ (I), $Na[Ir(SO_3)_2(NH_3)_3] \cdot 3{,}5\ H_2O$ (II), $Na_2[Ir(SO_3)_2Cl(NH_3)_3] \cdot 4H_2O$ (III). Исходным соединением для получения I, II и III служил $Na_3(NH_4)_2[Ir(SO_3)_2Cl_4] \cdot 4H_2O$ (IV). Ромбич. белые кристаллы I выделялись при стоянии р-ра, полученного растворением IV в конц. р-ре NH_3. Игольчатые белые кристаллы II выделялись при упаривании маточного р-ра, оставшегося после выделения I. Мелкие кристаллы III выделялись при дальнейшем упаривании маточного р-ра, остающегося после выделения кристаллов II. Комплексы I и II плохо растворимы в воде, III — хорошо растворим. Измерена мол. электропроводность I, II и III, найдено соответственно 543,37—599,93; 88,4—106; и 273—236,8 $ом^{-1}\ см^2$. Эти значения подтверждают правильность ф-л комплексов. Криоскопически определен мол. вес I; найдено значение 1330,4. Показатели преломления равны: I n_m = = 1,580, n_p = 1,547; II n_1 = 1,63(0), n_2 = 1,61(5). При нагревании I растворяется в конц., а также в разб. HCl, причем внутренняя сфера I остается незатронутой. При добавлении к горячему р-ру I карбоната гуанидина выделяются ромбич. кристаллы $Na(N_3H_6)_5[Ir(SO_3)_3(NH_3)_3]_2$. Группы NH_3 во внутренней сфере I, II и III, по-видимому, расположены по грани. Используя ряд примеров из литературы, а также результаты данной работы, авторы показывают наличие связи

между строением исходных хлоросульфитоиридитов и получаемых при действии на них NH_3 амминсульфитоиридитов. Механизм процессов такого превращения может быть объяснен на основании закономерности *транс*-влияния. В. Шмидт

67087. **О комплексных соединениях двухвалентной платины с диметил- и диэтилсульфидами. Деренд яев С. П.**, Ж. неорган. химии, 1958, **3**, № 2, 278—285; Уч. зап. Удмуртск. гос. пед. ин-т, 1957, вып. 11, 131—142

Соединения $[Pt \cdot 2SR_2 \cdot 2Cl]$ (**I**) β-ряда, где R — CH_3 или C_2H_5, получены действием HCl на водно-спирт. р-ры $[PtEn2SR_2]$ (II). Таким образом, дано хим. подтверждение *цис*-строения изомеров **I** β-ряда. **II**, служившие исходными в-вами для получения **I**, были получены в водно-спирт. р-рах действием избытка SR_2 на $[PtEnCl_2]$. Показано, что SR_2 в соединениях Pt(2+) характеризуются повышенной *транс*-активностью. Относительно легкое вытеснение циклически связанного En из II хлором является следствием повышенной *транс*-активности SR_2. Повышенная *транс*-активность SR_2 проявляется также при получении *цис*- и *транс*-изомером I обычными методами: *транс*-изомеры (соединения α-ряда) могут быть получены действием ограниченного кол-ва SR_2 на $K_2[PtCl_4]$, *цис*-изомеры (соединения β-ряда) образуются при разложении соединений типа $[Pt4SR_2]$, получаемых действием избытка SR_2 на $K_2[PtCl_4]$. Обладая повышенной *транс*-активностью, SR_2 сами легко вытесняются из соединений Pt при действии $SC(NH_2)_2$, избытка En и других аминов. При действии $SC(NH_2)_2$ на *цис*- и *транс*-изомеры I образуется $[Pt4SC(NH_2)_2]Cl_2$, при действии $SC(NH_2)_2$ на $[PtRS_2(NH_3)_3]Cl_2$ образуется $[Pt2SC(NH_2)_2(NH_3)_2]Cl_2$. При действии избытка En на *цис*- и *транс*-изомеры I образуется $[PtEn_2]Cl_2$. В. Шмидт

67088. **О взаимодействии ненасыщенных углеводородов с дихлордигидразинплатохлоридом. Савельева Р. Н., Ключников Н. Г.**, Уч. зап. Моск. гос. пед. ин-та, 1957, 99, 227—229

Изучено взаимодействие $[PtCl_2(N_2H_5)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ (**I**) с CO, этиленом (**II**), пропиленом (**III**) и бутиленом (**IV**). Насыщение конц., подкисленных HCl р-ров **I** проводилось под давл. 25—30 *мм* вод. ст. CO частично восстанавливает I до металлич. Pt. **II** с **I** дает в этих условиях бледно-желтый аморфный осадок, состав которого соответствует двуядерному соединению с гидразиновым мостиком. Аналогичные соединения дают **III** и **IV**. Данные анализов позволяют приписать полученным соединениям общую ф-лу $\text{-}Cl_2(H_{2n}C_n\text{—})\text{-}Pt\text{—}N_2H_4\text{—}(\text{—}C_nH_{2n})Cl_2$. Выделенные в-ва нерастворимы в воде, HCl и распространенных органич. р-рителях. С насыщ. р-ром тиомочевины при нагревании они превращаются в желтое кристаллич. в-во состава $[Pt(CS(NH_2)_2)_4]Cl_2$, что свидетельствует о *цис*-конфигурации отдельных ядер полученных двуядерных соединений. А. Москвин

67089. **I. О геометрической изомерии диамминодинитратодихлоридов четырехвалентной платины. Черняев И. И., Красовская Н. Н.**, Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 10, 2349—2359

На основании закономерности *транс*-влияния получены $(NH_3)_2(ClOH)_2Pt$, $(NH_3)_2(NO_3)_2Cl_2Pt$ (**I**), $(NH_3Cl)_2(NO_3)_2Pt$ (**II**), $(NH_3Cl)_2(NO_3OH)_2Pt$, $(NH_3)_2Br_2Cl_2Pt$, $(NH_3)_2(ClBr)_2Pt$, $(NH_3Cl)_2Br_2Pt$, $(NH_3Cl)_2J_2Pt$ и $(NH_3OH)_2(OH)_2Pt$. Изомер $(NH_3)_2(ClNO_3)_2Pt$ (**III**) получен при осаждении двух атомов Cl из $(NH_3)_2Cl_4Pt$ действием $AgNO_3$, а **I** и **II** — обработкой соответствующих гидроксосоединений HNO_3. Строение **III** доказано образованием $(NH_3)_2(NH_3Cl)_2Pt(NO_3)_2$ при взаимодействии с NH_3, а строение **I** — выделением в аналогичных условиях $(NH_3)_5ClPt(NO_3)_2Cl$. С пиридином (Py) **I** дает $(NH_3)_2Cl_2PyOHPtOH$, а **III** — $(NH_3)_2(ClPy)_2Pt(NO_3)_2$. **II** с NH_3 и Py образует $(NH_3Cl)_2(OH)_2Pt$. При действии HCl динитраты образуют соответствующие хлориды, при обработке HBr — дибромиды, причем, если в случае **II** р-ция останавливается на стадии образования дибромида, для **I** и **III** обмен NO_3-группы на Br сопровождается замещением атомов Cl на Cl — Pt — Cl- или образовавшейся Br — Pt — Cl-координатах. Особенно далеко заходит этот процесс при взаимодействии динитратов с йодистоводородной к-той. **I** и **III** при этом обычно образуют продукты более глубокого замещения. Таким образом в **I**, **II** и **III** группа NO_3 обладает высокой подвижностью, обусловленной тем, что она связана с центральным ионом более ионогенно, чем многие другие лиганды. Исследование взаимодействия **I**, **II** и **III** с $AgNO_3$ показало, что группа NO_3 характеризуется пониженной величиной *транс*-влияния. Исследование хим. и некоторых физ.-хим. свойств изомеров **II** и **III** показало, что на устойчивость NO_3 — Pt — NO_3-координаты сильно влияет взаимное положение NH_3 и Cl. Измерение pH и мол. электропроводности р-ров динитратов различной конц-ии показало, что в разб. р-рах этих соединений одновременно протекает целый ряд процессов, а именно: гидратация и связанная с ней диссоциация изомерных нитратов, частичная диссоциация внутрисферной воды и, наконец, более сложное взаимодействие между молекулами растворенного в-ва и р-рителя, обусловливающие в случае соединения **III** аномально низкое значение электропроводности при разбавлениях 1 : 8000 и 1 : 16 000. Найденные экстраполяцией значения мол. электропроводности при разбавлении 1 : 1000 лежат в области значений, характерных для тройных электролитов. Исследование термич. устойчивости **I** и **III** показывает, что характер термич. разложения и последовательность удаления отдельных групп, по-видимому, одинаковы. Н. Красовская

67090. **Изучение комплексных оксалатов плутония полярографическим методом. Фомин В. В., Воробьев С. П., Андреева М. А.**, Атомная энергия, 1958, 4, № 1, 57—62

Полярографическим методом исследованы состав и устойчивость комплексных ионов 3- и 4-валентного Pu в оксалатных р-рах. В 1 *M* р-ре $K_2C_2O_4$ (**I**) при pH 5,5 *в* $Pu^{4}+$ дает хорошо выраженную обратимую волну р-ции $Pu^{4+} \rightleftarrows Pu^{3+}$ (*E* при 25° равен −0,205 *в* относительно н.к.э.), пригодную для колич. полярографич. определения Pu; при pH 3,5—6 сила тока при восстановлении является прямолинейной функцией конц-ии Pu^{4+}. В р-рах **I** с pH 3,5—6 образуются комплексы $Pu(C_2O_4)_4^{4-}$ (преобладающий) и $Pu(C_2O_4)_4^{5-}$. При pH 7,89 проявляются 2 волны; предполагается, что в оксалатных р-рах Pu^{4+} при pH 6—8 существуют 2 комплекса, между которыми равновесие устанавливается медленно. Полярографически найдено отношение констант нестойкости комплексов Pu^{3+} и Pu^{4+}. Для интервала конц-ий **I** 10^{-3}—10^{-1} *M* разность координационных чисел равна 1. Отношение констант нестойкости в этой области составляет $1{,}5 \cdot 10^{-17}$. В пределах конц-ий **I** $1 \cdot 10^{-1}$—1,2 *M* координационные числа Pu^{3+} и Pu^{4+} равны между собой, а отношение констант нестойкости равно $1{,}4 \cdot 10^{-16}$. Для нахождения констант нестойкости комплексов Pu^{3+} использован метод растворимости $Pu_2(C_2O_4)_3$ в р-рах **I** при определении Pu^{3+} полярографич. методом. По найденным значениям констант (для $Pu(C_2O_4)_3^{3-}$ · $2{,}2 \cdot 10^{-1}$, для $Pu(C_2O_4)_4^{5-}$ $2{,}4 \cdot 10^{-12}$) рассчитана константа нестойкости $Pu(C_2O_4)_4^{4-}$, равная $3{,}3 \cdot 10^{-28}$. А. Москвин

67091. **Простые и комплексные соли β-оксинафтойной кислоты. Богдан, Крэчун, Иоаницеску** (Săruri simple şi complexe ale acidului β-oxi-naftoic. Bogda Elena, Crăciun A., Ioaniţescu O.),

An. ştiinţ. Univ. Iaşi., 1956, Ses. 1, 2, № 1-2, 227—239 (рум.; рез. русск., франц.)

Взаимодействием р-ров β-оксинафтойной к-ты в различных р-рителях (NH_4OH, ацетон (Ac) и др.) с ацетатами соответствующих металлов получены следующие комплексы: $HRNH_4 \cdot 2H_2O$, $RCrRH \cdot 2H_2O$, RCrRH, $RAl(H_2O)_3RH \cdot 3H_2O$, $RAl(H_2O)_3RH$, HRAlRH, $RCu \cdot H_2O$, $(HR)_2{-}[Ni(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$, $(HR)_5[Ni_3(NH_3)_4] \cdot 16H_2O$, $(NH_4R)_2{-}[Ni(NH_3)_2Ac_2]^{2+} \cdot 2Ac$, $(HR)_2{-}[Ni(NH_3)_2Ac_2]^{2+}$, $RNi(CH_3COCH_3)_4 \cdot 4CH_3COONH_4 \cdot 2CH_3COCH_3$, $R(H_2O)Al(NH_3)_2RNH_4 \cdot 13H_2O$, $RCo(NC_5H_4COOH)_2(H_2O)_2$, $RCo \cdot 2(C_5H_4NCOO)_2Co \cdot 8H_2O$, $RCo \cdot 2(NC_5H_4COO)_2Co \cdot 2NC_5H_4COOH \cdot C_2H_5OH$, $RNi(NC_5H_4COOH)_2(H_2O)_2$, $R^2{-}[Ni_2(NC_5H_4COO)_2]^{2+} \cdot 8H_2O$, $R^2{-}[Ni(CH_3NH_2)_2 \cdot (H_2O)_2]^{2+}$, $(HR)_2{-}[Cu(C_6H_5NH_2)_2]^{2+}$, где R — $C_{10}H_6(O)COO$, а также $H_2R \cdot C_2H_5OH$ и $(H_2R)_4 \cdot C_2H_5OH$. А. Н.

67092. Внутрикомплексные соединения металлов. Исидзака, Яккёку-но рёики, 1957, 6, № 9, 9—11 (японск.)

Популярный обзор. А. Н.

67093. Данные по физической химии сахарозы. III. Комплексные соединения сахарозы с некоторыми солями металлов. Вавринец (Adalékok a szaharóz fizikai kémiájához. III. A szaharóz komplex vegyületei sókkal. Vavrinecz Gábor), Élelm. ipar., 1957, 11, № 5—6, 133—137 (венг.)

Обзор литературы о комплексообразовании сахарозы с галогенидами, сульфоцианатами и другими солями Li, Na, K и NH_4. Приведены кристаллографич. данные. Часть II см. РЖХим, 1957, 29961. С. Розенфельд

67094. Соединение Cu, Ni и Co с оксимами алифатического ряда. Бочкова В. М., Пешкова В. М., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 5, 1131—1138

Исследована устойчивость комплексных соединений Cu, Ni и Co с рядом оксимов для выяснения влияния строения молекулы органич. реагента на свойства образовавшихся соединений. Определены константы кислотной диссоциации (p*K*) в 50%-ном диоксане для диметилдиоксима (12,83), его монометилового эфира (12,77), монооксима диацетила (11,16), метилдиоксима (12,1), этилметилдиоксима (12,86). Все указанные реагенты — очень слабые к-ты. Определение устойчивости комплексных соединений Cu, Ni и Co в 50%-ном диоксане показало, что реагенты можно расположить в следующий ряд по устойчивости: этилметилдиоксим > диметилдиоксим > метилдиоксим > монооксим диацетила > монометиловый эфир диметилдиоксима.

Резюме авторов

67095. Исследования некоторых комплексов металлов. IV. Изучение некоторых комплексных цианидов. Бригандо (Recherches sur quelques complexes métalliques. IV. Étude de quelques cyanures complexes. Brigando Jeanne), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 4, 503—516 (франц.)

Изучены спектры поглощения комплексных цианидов ряда металлов, а также выполнено потенциометрич. и кондуктометрич. титрование комплексных к-т или подкисленных р-ров комплексов при 0°. $H_3[Co(CN)_6]$, $H_3[Fe(CN)_6]$ и $H_3Cr(CN)_6]$ (I) являются сильными к-тами одинаковой силы, не проявляющими ступенчатого характера диссоциации; I мало устойчива; $K_3[Mn(CN)_6]$ частично разлагается в водн. р-ре, выделяя осадок гидроокиси Mn при 0°, и полностью разлагается при 100°. $H_2[Ni(CN)_4]$ является сильной, но мало устойчивой к-той. $K_2[Zn(CN)_4]$, $K_2[Hg(CN)_4]$ и $K_2[Cd(CN)_4]$ очень легко разлагаются в слабокислом р-ре, образуя ряд промежуточных соединений; спектры поглощения водн. р-ров этих солей аналогичны спектру поглощения KCN. Р-р $K[Ag(CN)_2]$ ведет себя как р-р соли сильной к-ты, но выделяет осадок AgCN при pH 5,3. $K[Cu(CN)_2]$ и $K[Cu_2(CN)_3] \cdot H_2O$ слишком мало растворимы для электрометрич. исследования р-ров; насыщ. р-ры солей при 0° имеют pH, соответственно равные 7,2—7,3 и 6,9—7. $H[Au(CN)_2]$ является сильной и устойчивой в водн. р-рах к-той. При подкислении р-ров $K_3[M(CN)_4] \cdot H_2O$ протекают р-ции $[Ag(CN)_4]^{3-} + 2H^+ \rightleftarrows [Ag(CN)_2]^- + 2HCN$ и $[Cu(CN)_4]^{3-} + H^+ \rightleftarrows [Cu(CN)_3]^{2-}$ (II) + HCN; дальнейшее разложение II зависит от т-ры: при 0° 2 II $+ 3H^+ \rightleftarrows [Cu(CN)_3]^- + 3HCN$, а при комнатной т-ре II $+ 2H^+ \rightleftarrows CuCN + 2HCN$. Устойчивость комплексных цианидов металлов зависит от электронной структуры комплексного аниона; при одинаковой электронной структуре устойчивость комплекса растет с электроотрицательностью и падает с увеличением радиуса центрального атома. Часть III см. РЖХим, 1958, 56997. И. Рысс

67096. Новые данные о химии некоторых редких элементов. Тананаев И. В., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 12, 1421—1428

На основе применения методов физ.-хим. анализа доказана способность большинства металлов к образованию нерастворимых смешанных ферроцианидов (СФ) со щел. методами (ЩМ). Для исследованных ферроцианидных систем соблюдается следующий порядок внедрения ЩМ в осадок: Cs, Tl > Rb > K > Na > Li. С учетом этого различия между ЩМ можно осуществить их разделение. Так, Cs и Rb легко осаждаются в присутствии больших кол-в K ферроцианидами Mg, Ca, Co, Ni и других металлов. Поскольку СФ ведут себя как ионообменивающие в-ва, для разделения можно использовать принцип колоночной хроматографии. Редкоземельные элементы (РЗЭ) также дают СФ со ЩМ; их растворимость уменьшается с повышением ат. веса ЩМ и (в ряду Ce — Sm) РЗЭ. С $Na_4[Fe(CN)_6]$ и $Li_4[Fe(CN)_6]$ иттрий, в отличие от других РВЭ, не образует осадка. Это различие можно использовать для отделения Y от РЗЭ цериевой группы. При взаимодействии с ферроцианидами ЩМ Zr (4+) осаждается или в виде основной соли, или в виде нормального ферроцианида; СФ не образуются. Эти р-ции используются для отделения Zr от Hf. Поведение Zr в р-ре сильно зависит от природы присутствующих анионов. Так, Zr различно поглощается катионитом из р-ров $ZrOCl_2$ и $Zr(SO_4)_2$. Для отделения In^{3+} от амфотерных элементов важное значение имеет весьма малая растворимость $In(OH)_3$ в избытке щелочи. $Ga(OH)_3$, в отличие от $In(OH)_3$, в избытке щелочи растворяется. Ga и In отличаются и по составу образуемых ими двойных фторидов с NaF: $13NaF \cdot 5GaF_3$ и $3NaF \cdot InF_3$. Малая растворимость обеих солей в избытке NaF позволяет колич. отделение Ga и In от других металлов, фториды которых растворимы. Способность к комплексообразованию у Ga гораздо более ярко выражена, чем у In или Al

Н. Полянский

67097. Устойчивость внутрикомплексных соединений хинолиновой и лутидиновой кислоты с двухвалентными металлами. Ясуда, Ямасаки (Stabilities of chelates of quinolinic and lutidinic acids with bivalent metals. Yasuda Motoo, Yamasaki Kazuo), Naturwissenschaften, 1958, 45, № 4, 84 (англ.)

С применением потенциометрич. метода определены константы устойчивости *K* комплексов Ni, Zn, Pb, Cd, Mg, Ca, Sr, Ba с хинолиновой (I) и лутидиновой (II) к-тами; найденные значения сопоставлены с величинами *K* аналогичных соединений с пиколиновой (III) и дипиколиновой (IV) к-тами. Отношение логарифма 1-й *K* комплексов Ni, Zn, Pb, Cd и Mg с I, II, III к показателю 2-й константы диссоциации лигандов в ряду Ni — Mg непрерывно уменьшается. Для комплексов Ca, Sr и Ba с каждой к-той получены почти тождественные значения этого отношения. Так же мало отличаются между собой величины отношения $\lg K_1/pK_2$ для комплексов каждого данного 2-валент-

ного металла с I, II и III. Однако для комплексов с IV получены гораздо большие отношения $\lg K_1/\mathrm{p}K_2$. Повышение устойчивости комплексов авторы относят за счет влияния OH-группы в положении 6, благодаря которой IV координируется как тридентатный лиганд.

Н. Полянский

67098. **Исследование *о*-диоксимов и их комплексов с металлами. V. α- и γ-изомеры фурилдиоксима и их комплексов с палладием.** Ямасаки, Мацумото, Ито. **VI. Колориметрическое определение никеля с помощью диметилглиоксима. VII. Комплексы двухвалентного железа с фенилглиоксимами.** Ямасаки, Мацумото (Yamasaki Kenichiro, Matsumoto Chuya, Ito Ryojiro), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure. Chem. Sec., 1957, 78, № 1, 126—129; № 6, 833—840 (японск.)

Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 28129.

67099. **Устойчивость комплексов металлов с триэтилентетрамином.** Рейлли, Шмид (Stability of metal-triethylenetetramine complexes. Reilley Charles N., Schmid R. W.), J. Elisha Mitchell Scient. Soc., 1957, 73, № 2, 279—284 (англ.)

Предложен потенциометрич. метод, позволяющий относительно быстро определять константы устойчивости *K* прочных внутрикомплексных соединений и комплексных ионов типа $ML^{\nu+}$, в которых ион металла соединен с одной молекулой лиганда. Метод основан на определении потенциала Hg-электрода в р-ре, содержащем известные (обычно равные) конц-ии ионов HgL^{2+}, $ML^{\nu+}$ и $M^{\nu+}$. С применением этого метода определены значения *K* комплексов Hg, Cu, Ni, Zn, Cd и Pb с триэтилентетрамином (I). При 25° $\lg K$ равны: HgL^{2+} 25,0; CuL^{2+} 20,1; NiL^{2+} 14,1; ZnL^{2+} 11,9; CdL^{2+} 10,8; PbL^{2+} 10,4. Эти величины весьма близки к приведенным в литературе значениям $\lg K$ этих комплексов при 20°. Mg, Ca, Sr, Ba, Al, La, Bi практически не образуют комплексов с I.

В. Шмидт

67100. **Хроматография комплексов металлов на бумаге. Часть II. Способность лигандов к замещению. Часть III. Соотношению между R_f и устойчивостью комплексов металлов.** Кертес (Paper chromatography of metal complexes. Part II. Replacement ability of the ligands. Part III. Relationship between the R_f and the stability of metal complexes. Kertes Aviezer Stevan), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 5, 470—475; № 6, 570—574 (англ.; рез. нем., франц.)

II. Целью работы является сравнительное изучение комплексообразования в гомог. и негомог. условиях. В первом случае на бумагу наносят комплекс (КМ) исследуемого катиона и производят хроматографирование р-рителем, содержащим тот же комплексообразователь (КО). В негомог. условиях на бумагу наносят или КМ, применяя в этом случае р-ритель без добавки того же КО, или же простые соли исследуемого катиона; в последнем случае в подвижный р-ритель (ПР) вводят КО. КМ Ce, La, Ca, Mg, Zn, Cd и Cu с уксусной (I), монохлоруксусной (II), дихлоруксусной (III) и трихлоруксусной (IV) к-тами хроматографировались с применением в качестве ПР р-ров I—IV различных конц-ий в бутаноле. Найденные величины R_f возрастали от КМ с I к КМ с IV. С увеличением конц-ии I в ПР различия R_f между КМ каждого данного катиона с различными лигандами уменьшались, но даже в 6 н. р-рах I КМ с II—IV не разрушались полностью. II, введенная в ПР, полностью разрушает все исследованные КМ Ce, Mg и Zn уже в 1 н. р-ре; другие катионы дают более устойчивые КМ. III замещает другие лиганды в КМ при еще меньшей конц-ии. При использовании в качестве ПР р-ра IV в бутаноле разрушаются КМ со всеми прочими лигандами, и по бумаге перемещаются только наиболее устойчивые трихлорацетатные КМ. Для получения правильных значений R_f данного КМ хроматографирование должно производиться в гомог. условиях.

III. Величина $R_M = \lg(1/R_f - 1)$ связана линейной зависимостью с показателем константы диссоциации комплексообразующей к-ты и с показателем константы устойчивости самого КМ. При этом $\Delta pK = \Delta R_M$, а следовательно, ΔR_M и ΔpK имеют для аналогичных КМ двух ионов с одним и тем же КО постоянное значение. не зависящее от конц-ии КО. Однако условия хроматографирования влияют на эти две величины. При хроматографировании в тождественных и гомог. условиях для ацетатных, моно- и дихлорацетатных КМ, Ca, Mg, Zn и других металлов, а также для хлоридов РЗЭ и бромидов щел.-зем. элементов получена линейная зависимость между R_M и показателем конц-ии КО в подвижном р-рителе; для КМ катионов с близкими свойствами прямые параллельные. В этом последнем случае образуются КМ тождественного структурного типа и равенство между ΔpK и ΔR_M соблюдается, что позволяет производить вычисление pK одного из КМ по известному pK другого и величина R_M. Нарушение линейной зависимости между R_M и показателем конц-ии КО автор объясняет изменением состава КМ с изменением состава подвижного р-рителя. Часть I см. РЖХим, 1958, 53204.

Н. Полянский

67101. **Гидротермальный синтез циркона, торита и хаттонита.** Фрондел, Коллетт (Hydrothermal synthesis of zircon, thorite and huttonite. Frondel Clifford, Collette R. L.), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 11-12, 759—765 (англ.)

Циркон и торит синтезированы нагреванием SiO_2 и гелей ZrO_2 или ThO_2 в воде в интервале от 150° и 4,8 *б* до 700° и 3100 *б*. Продукты, полученные при 150°, обладают сильным поглощением в ИК-области при 2,75 μ, обусловленным группами OH, и, по-видимому, содержат группы $(OH)_4$ вместо SiO_4. Циркон, содержащий неопределенные, но очень малые кол-ва Th и U в твердом р-ре, получен при 400—700° из смесей с отношением $Zr:Th(U) = 1:1$; образуется также торит или $(U, Zr)O_2$. Аналогичным способом получен торит, содержащий неопределенные кол-ва U в твердом р-ре. Хаттонит получен при 300 и 700°.

Из резюме авторов

67102. **Действие перекиси натрия на окись алюминия и ванадиевый ангидрид.** Вильтанж-Жаккино (Action du peroxyde de sodium sur l'alumine et l'anhydride vanadique. Viltange-Jacquinot Micheline), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 9, 1215—1217 (франц.)

Проведенное в развитии прежних исследований (РЖХим, 1955, 7366, 28753; 1956, 71415) сопоставление ИК-спектров поглощения (6—15 μ) (Duval C., Lecomte J., Bull. Soc. Chim., 1952, 19, 101) метаборатов с ИК-спектрами поглощения продуктов взаимодействия Al_2O_3 (I) с Na_2O_2 (II) показало, что при нагревании смеси I с II образуется $Na_n(AlO_2)_n$ с невысокой степенью полимеризации, причем этот результат не зависит от относительных кол-в присутствующих окислов. Кривая потери в весе при нагревании смеси I с II аналогична кривой термич. разложения II. При нагревании эквимолекулярных кол-в II и V_2O_5 получается высокополимеризованный метаванадат. Ход кривой изменения в весе при нагревании смеси 2, 3 или 4 молей II с 1 молем V_2O_5 следующий: ниже 300° происходит бурное выделение O_2, при 300—470° вес

смеси остается постоянным, в области 470—670° вес изменяется за счет выделения CO_2 из присутствующего в II в качестве примеси Na_2CO_3; выше этой т-ры вплоть до 1000° изменений в весе смеси не наблюдается. Как показало исследование спектров поглощения, в интервале т-р 300—470° образуется Na_3VO_4, а выше 670° — смесь Na_3VO_3 и метаванадата Na. Нагревание 3 молей Na_2CO_3 с 1 молем V_2O_5 приводит к образованию смеси мета- и ортованадатов Na, причем CO_2 выделяется при 490—850°. При нагревании смеси 1 моля V_2O_5 с более чем 4 молями II образуется Na_3VO_4. Н. Красовская

67103. Изучение изотопного обмена между некоторыми сульфатами щелочных элементов и серным ангидридом при высокой температуре. Спицын Викт. И., Михайленко И. Е., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 5, 1254—1260

Изучен изотопный обмен S между расплавленными $M_2S_2O_7$ (M — щел. металл) и газообразной SO_3 при 450°. Установлено, что степень обмена в системах $M_2S^*{}_2O_7 — SO_3$ превышает 90%, что, очевидно, связано с большой подвижностью атомов S в анионе $S_2O_7^{2-}$. Исследован изотопный обмен S между нормальными сульфатами Li, Na, K, Rb и газообразной SO_3 при 700—840°. Установлено, что в равных условиях наименьшая степень обмена наблюдается в системе $K_2S^*O_4 — SO_3$. На основании опытов, проведенных при 700, 750, 800 и 840°, подсчитаны величины энергии активации изотопного обмена S в системах $Li_2S^*O_4 — SO_3$ и $Na_2S^*O_4 — SO_3$ (соответственно 16 и 24 *ккал/моль*), указывающие на то, что прочность связи S и соединенных с ней атомов O в Li_2SO_4 заметно меньше, чем в Na_2SO_4. Резюме авторов

67104. Гидротермальные реакции между гидроокисью кальция и аморфной двуокисью кремния. Реакции при температурах от 120 до 160°. Ассарсон (Hydrothermal reactions between calcium hydroxide and amorphous silica; the reactions between 120 and 160°. Assarsson Gunnar O.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 2, 223—228 (англ.)

Методом, описанным в предыдущей работе (РЖХим, 1957, 74179), изучена р-ция $Ca(OH)_2$ с SiO_2 при т-рах 120—160° и различных молярных отношениях $CaO : SiO_2$ (r). При 120—140° р-ция идет в 2 стадии. На первой стадии образуется фаза с $r \approx 1{,}5 : 1$, представляющая собой смесь кристаллитов. На 2-й стадии образуются различные фазы, в зависимости от состава исходной смеси. При $r = (0—0{,}67) : 1$ образуется фаза неизвестного состава, имеющая температурные границы равновесного существования 130—150°. При $r = (0{,}67—1{,}25) : 1$ образуется тоберморитная фаза, которая выше 150° рекристаллизуется в ксонолитную фазу. При $r = (1{,}25—2) : 1$ кристаллизуется α-$Ca_2SiO_4 \cdot H_2O$, который выше 160° переходит в фазу Гиллебрандта. Обнаруженные фазы изучены рентгенографически. Обсуждены условия образования соответствующих минералов в природе и различия свойств природных и синтетич. в-в. В. Росоловский

67105. Реакции BF_3 с S_4N_4 и $S_4N_4F_4$. Глемзер, Людеман (Reaktion von BF_3 mit S_4N_4 und $S_4N_4F_4$. Glemser O., Lüdemann H.), Angew. Chem., 1958, 70, № 7, 190 (нем.)

Карминно-красный $4S_4N_4 \cdot BF_3$ (I) образуется из компонентов при комнатной т-ре. I сублимируется в атмосфере BF_3 при 95°, но разлагается при длительном пропускании тока N_2. Решетка I является расширенной решеткой S_4N_4, содержащей 4 молекулы в ячейке. При пропускании BF_3 над $S_4N_4F_4$ постепенно образуется зеленый $S_4N_4F_4 \cdot BF_3$, превращающийся в течение нескольких часов в черное мажущее в-во. И. Рысс

67106. Реакция сероуглерода с окисью алюминия. Пинкус, Ким (The reaction of carbon disulphide with alumina. Pinkus A. G., Kim J. S.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 2, 296—302 (англ.)

В спектре поглощения водн. р-ра желтого в-ва, образующегося в результате р-ции CS_2 с Al_2O_3, имеются максимумы при 398 и 325 *мμ*. Желтая окраска обусловлена не присутствием Na_2S_2, как предполагалось ранее, так как спектр Na_2S_2 (с двумя плечами при 360—375 и 290—300 *мμ*) резко отличен от полученного. Для образования желтой окраски необходимо одновременное присутствие примесей воды и NaOH в окиси Al. Исследование изменения веса Al_2O_3 в процессе р-ции показало, что равновесие устанавливается более чем через 24 часа. Миним. кол-во тепла, выделяющегося при р-ции, составляет 8,6 *кал* на 1 *г* Al_2O_3, реагирующей с избытком CS_2. Резюме авторов

67107. Хлорирование соединений титана. Саэки, Фунаки (Saheki Yuzo, Funaki Koemon), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 4, 403—408 (японск.)

67108. Исследование вольфрамат-иона IV. Спектры поглощения систем $Na_2O — WO_3$. V. Реакция осаждения в системе $Na_2O — WO_3 — H_2O$ с помощью HNO_3 и абсорбционная спектрофотометрия. Игути (Studies on tungstate ion. IV. On the absorption spectra of $Na_2O — WO_3$ systems. V. Precipitation reaction in $Na_2O — WO_3 — H_2O$ system with HNO_3, and absorption spectrophotometry. Iguchi Akira), Scient. Papers Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo, 1957, 7, № 2, 173—182; 183—195 (англ.)

IV. Изучался механизм р-ции нейтр-ции вольфрамовой к-ты (I) методом УФ-спектрофотометрии. К р-ру I, полученному пропусканием р-ра Na_2WO_4 (II) через колонку с амберлитом IR-120 в H-форме, прибавляли определенное кол-во II или NaOH, разбавляли и спектрофотометрировали непосредственно после смешения, после стояния в течение определенного времени или же после кипячения. В системе I — NaOH непосредственно после смешения компонентов в мол. отношении $WO_3 : Na_2O \leqslant 4$ присутствует свободная I. При меньшем соотношении $WO_3 : Na_2O$ образуется метавольфрамат (III). С дальнейшим повышением содержания NaOH наблюдается частичное превращение III в II. При отношении $WO_3 : Na_2O \leqslant 1$ наряду с III в р-ре присутствуют полимерные формы. При стоянии смесей наблюдается изменение состояния III. Однако II и III довольно устойчивы при комнатной т-ре. При кипячении смесей I с NaOH образуется устойчивый поливольфрамат I с мол. отношением $Na_2O : WO_3 = 1 : 2{,}0—2{,}5$. В смесях I с II, не подвергавшихся кипячению, также обнаружена полимеризованная форма

V. Осаждение выполняли добавлением конц. HNO_3 к р-ру I + II с известным колич. соотношением компонентов. Выделившийся осадок удаляли центрифугированием, промывали, прокаливали и взвешивали в виде WO_3. Кол-во выделяющегося осадка зависит от мол. отношения I : II в исходном р-ре, времени стояния р-ра, а также характера его предварительной обработки, напр. кипячения. Те же факторы влияют на величину светопоглощения р-ров. По предположению автора, р-ры I + II с добавкой большого кол-ва NaOH содержат только II. После кипячения в р-рах обнаруживается III + поливольфрамат. Последний отличается высокой устойчивостью, не реагирует с II и лишь с трудом взаимодействует с NaOH. Однако при определенном соотношении I : II поливольфрамат может обменивать с II атомы W. Часть III см. РЖХим, 1957, 57262. Н. Полянский

67109 К. Лабораторные работы по общей и неорганической химии. Для студ. заочн. высш. техн. учебн.

заведений. Стругацкий М. К., Смирнов Н. М., Блументаль А. П. М., Сов. наука, 1958, 214 стр., илл., 2 р. 65 к.

См. также: Элементы и простые в-ва 67283. Строение и св-ва молекул и кристаллов 66525, 66531, 66535, 66542, 66558, 66562, 66611, 66620—66624, 66638, 66763, 66801, 66805, 66966. Кинетика и механизм неорганич. р-ций 66836, 66838, 66839, 66848—66850, 66883, 66885. Комплексные соед. 66545, 66556, 66565, 66581, 66612, 66770, 66988—66991. Синтез неорг. соед. 66620

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина*

67110. Эмиссионные молекулярные полосы звезд. Свингс (Les bandes moléculaires d'émission dans les étoiles. Swings P.), Astronomie, 1957, **71**, jan., 3—4 (франц.)

Приведена сводка по спектрам излучения молекул. Радикал CN известен в спектре хромосферы, AlO у долгопериодич. переменных класса Me (Мира Кита), CN у R Северной Короны, AlH у χ Лебедя и R Лебедя вблизи минимумов; механизм возбуждения AlO неясен, как и для CN у R Северной Короны. У χ Лебедя ярки и интенсивны полосы TiO, эта холодная звезда (т-ра 1640° K) типа M, переходящего в S. Полосы AlH этой звезды по Хербигу (1956 г.) принадлежат (1—0), (0—0) и (1—1) системы $A^1\Pi - X^1\Sigma+$. И. Астапович

67111. Спектральная классификация и аномалии в химическом составе звезд. Хейнц (Spektralklassifikation und Anomalien der chemischen Zusammensetzung der Sterne. Heintz W. D.), Sterne, 1957, **33**, № 9—10, 182—186 (нем.)

Автор указывает, что в схему классификации Моргана, Кинана и Келльмана не укладываются некоторые пекулиарные звезды; в их числе новые с переменными спектрами, звезды типов Oe, Be с эмиссионными линиями, окруженные газовыми кольцами; быстро вращающиеся звезды с уплощенными спектральными линиями из-за эффекта Допплера; звезды с составными спектрами и белые карлики. В последующих спектральных классах начинают проявляться хим. аномалии, когда содержание какого-либо элемента в 10^1—10^2 раз отклоняется от среднего, напр., бедные H звезды типа A и чрезмерно обогащенные (сравнительно с H, K линиями кальция) металлом звезды типа F. Для умеренно распространенных элементов второй потенциал ионизации близок в водородному (13,5 *в*, Гринстейн). Среди металлич. звезд выделяются марганцевые и европиевые, некоторые линии которых расширены сильными магнитными полями (напр., α Гончих Собак). В W-звездах Вольфа — Райе с яркими линиями выделяются углеродные (WC) и азотные (WN), в первых избыток C составляет до 2 порядков (Цанстра). Звезды I популяции (с круговыми галактич. орбитами) содержат H больше, чем II популяции, где содержание C в 2,5 раза выше. Звезды типа M содержат TiO, гораздо более редкие S — звезды — полосы ZrO, углеродные звезды типов R и N — CN, CO и др., тип N — интенсивные линии Na и Ca4227. Звезда ζ Козерога богата BaII, GP Ориона занимает промежуточное положение между S и N типами, в HD 182 040 содержание CH десятикратное против нормы из-за водородной оболочки. В иных R-звездах изотоп C^{13} относительно C^{12} завышен против нормы (1—2%). Сильно разнятся хим. составы углеродных и циркониевых звезд красных гигантов. Это различие возникает в процессе возникновения ядер хим. элементов в звездах, напр., Be из He (Сальпетер), O^{16} из C^{13} (Камерон, р-ция $C^{13}(\alpha,n)O^{16}$ на нейтронах); Солнце G_2V не обнаруживает отклонение от нормы. И. Астапович

67112. Результаты наблюдения переменных звезд со сложными спектрами. Чжэн Мао-линь, Блох (Observational results on variable stars with composite spectra. Tcheng Mao-Lin, Bloch M.), Vistas in Astronomy. Vol. 2. London — New York, 1956, 1412—1420 (англ.)

Описаны результаты наблюдений Z And, T CrB, Ag Peg, RY Scu, BF Cyg, AX Per и Cl Cyg, проводившихся в обсерватории Верхнего Прованса в 1946—1952 г. с помощью однопризменного спектрографа и 120-*см* телескопа. Все спектры сложные, но в различной степени спектрофотометрич. измерения указывают на наличие в атмосферах изученных звезд в основном одних и тех же элементов: H, He, C, N, O, Fe, Ne и др. Определены цветовые и электронные т-ры. Показано, что эмиссионные линии, соответствующие высокой энергии возбуждения, накладываются на спектр холодной звезды (адсорбция TiO, металлич. линии низкого возбуждения). Цветовая т-ра меняется в пределах 3700—7000° K, что недостаточно для возбуждения идентифицированных линий He II, N III, N IV, C IV и запрещенных переходов O III, Ne III, Fe II — Fe VII, возможно даже Fe X. Для объяснения полученных результатов привлекается гипотеза двойной звезды с одним красным и другим очень горячим компонентами, окруженной газовой оболочкой. Библ. 32 назв. А. Чемоданов

67113. Сравнение спектров ϑ-Дракона и HR 7955. Вельман (Ein Vergleich der Spektren von Theta Draconis und HR 7955. Wellmann P.), Z. Astrophys., 1957, 43, № 1, 1—19 (нем.)

С целью выяснения вопроса, имеется ли третий параметр классификации звездных спектров исследованы и сравнены спектры двух звезд: ϑ-Дракона, характеризуемой сильными линиями в спектре, и HR 7955 со слабыми линиями. Линии нейтр. металлов, водорода и абсорбционные линии CH приблизительно одинаковы, а линии ионизованных металлов в спектре ϑ-Дракона усилены на 15%. Эта разница в спектре обусловлена различием в светимости и градиенте плотности атмосфер этих звезд при одинаковой их т-ре и хим. составе. И. Задорожный

67114. Красный спектр FU Monocerotis. Теск (The red spectrum of FU Monocerotis. Teske R. G.), Publs Astron. Soc. Pacif., 1956, 68, № 405, 520—530 (англ.)

Описан спектр полуправильной переменной звезды (период 309,8 дней) FU Monocerotis (λ 5800—6800), полученный с помощью 100-дюймового рефлектора обсерватории на горе Вильсон (разрешение 20 А/*мм*) 5—7 февраля 1955 г. Фаза $0_p.7$ периода, видимая величина звезды 8,6. В спектрах идентифицированы и подробно описаны линии нейтр. атомов Ba, Ca, Fe, La, Li, Na, Ti, V, Y, Zr, а также ионов Ba II и La II. Определена радиальная скорость звезды —23,6 ± ± 0,8 *км/сек.* Дано описание и проведено сравнение эквивалентной ширины линий металлич. атомов с шириной соответствующих линий в спектрах R. Geminorum (максимум яркости 1955 г., S 2.5, 9e), а также π Aurigae (M3 II) и α Ceti (M2 III). Линии FU Mon значительно интенсивнее. Т-ра звездной атмосферы, по-видимому, несколько ниже 3000°. В спектре идентифицированы также мол. полосы ZrO (видимая ин-

тенсивность ~ 2, по шкале Кинана), YO и CN. Отсутствие линий TiO подтверждает принадлежность FU Mon к звездам S-типа. Библ. 14 назв. А. Чемоданов

67115. Излучение Ca II в классических переменных цефеидах. **Крафт** (Ca II emission in classical cepheid variables. Kraft Robert P.), Astrophys. J., 1957, 125, № 2, 336—358 (англ.)

Исследованы спектры 13 переменных, полученные в 1953—1956 гг. на обсерваториях Ликской и Маунт Вилсон — Маунт Паломар, при разрешении 10—53 А/*мм*. Для всех классич. цефеид установлено, что изменения линий CaII почти идентичны при прохождении звездами спектральной последовательности (цефеиды с периодом $P > 4$ дня). Для бóльших периодов P эмиссионные линии наблюдаются дольше, а яркие К-линии усиливаются. В соответствии с литературными данными показано, что у цефеид и долгопериодич. переменных слой, излучающий Ca II, лежит ниже слоя, в котором поглощение H и K достигает значительной оптич. толщины. ИК-триплет Ca II долгопериодич. переменной R Льва также излучается ниже области поглощения TiO. Считается, что яркие линии Ca II связаны с областями конвекции в нижней атмосфере. По резюме автора

67116. Спектр β Persei во время основного затмения. **Струве, Сааде** (The spectrum of β Persei during primary eclipse. Struve O., Sahade J.), Astrophys. J., 1957, 125, № 3, 689—691 (англ.)

В спектре β Persei (Algol), полученном во время затмения 23 ноября 1956 г. с помощью спектрографа Кудэ 100-дюймового рефлектора обсерватории на горе Вильсон (λλ 4263—4578, разрешение 4,5 А/*мм*), исследованы линии компонента *c* системы (период 1,873 года). Определен спектральный тип звезды (поздний A или ранний F) и класс яркости (IV—V). Линии He I обнаружены только в спектре компонента *a*, линии Fe I относятся к компоненту *c* (частично — компоненту B8 V). Линии H, Fe II, Mg II и др. идентифицированы в спектрах обеих звезд. Для двух участков спектра приведены 22 спектрограммы, полученные на протяжении 9 час. 23 мин. затмения. А. Чемоданов

67117. Водородные линии в атмосфере с термодинамическим излучением, близким к равновесному. **Грасбергер** (Hydrogen lines in an atmosphere with near thermodynamic radiative equilibrium. Grasberger William), Astrophys. J., 1957, 125, № 3, 750—770 (англ.)

Для линий H_α H_β и P_α вычислен поток энергии с поверхности звезд главной последовательности при т-рах 7000—11 500° К (предполагается местное термодинамич. равновесие в самой линии и близ нее) и произведено сравнение с результатами, даваемыми урнием переноса уд. интенсивности для газовой смеси в условиях, близких к термодинамически равновесному. Оказывается, что отклонения наибольшие в центре самих линий (на 10—20%), тогда как вне изотермич. ядра этих линий отклонения составляют 1—4% уже на расстоянии только 1 А (т. е. в крыльях линий). Влиянием свободных переходов здесь пренебрегается, так как оно зависит от разницы данной т-ры и электронной; эта разница определяется условием, что чистый обмен энергиями между континуумом и дискретными уровнями есть нуль. И. Астапович

67118. Спектроскопическое сопоставление К-гигантов, обладающих высокими и низкими скоростями. **Шварцшильд, Шварцшильд, Серл, Мелцер** (A spectroscopic comparison between high- and low-velocity K giants. Schwarzshild Martin, Schwarzschild Barbara, Searle L., Meltzer A.), Astrophys. J., 1957, 125, № 1, 123—138 (англ.)

Исследованы 64 спектрограммы (λ 4100—4500, дисперсия 10,2 А/*мм*) десяти звезд- гигантов с низкими скоростями (10—40 *км/сек*) и шести с высокими скоростями (100—120 *км/сек*), полученные с помощью спектрографа кудэ 100-дюймового телескопа обсерватории на горе Вильсон в июле — октябре 1951 г. и ноябре 1953 г. Измерены интенсивности 78 и профили 3 линий. В случае Φ^2 Ori показано, что интенсивность линий FeI и отношение интенсивностей CN : FeI несколько меньше, чем для звезд, обладающих низкими скоростями, а отношение CH : FeI выше, что связывается с меньшим (в ~ 4 раза) содержанием в звезде металлов, а также C, N и O. В случае 14 And и c Boo это явление наблюдается в меньшей степени, для HD 39853, HD 154733 и α Sct оно не обнаружено. Содержание Ba и редкоземельных элементов относительно Fe во всех звездах одинаково. А. Чемоданов

67119. Данные по теории спектра белых карликов. **Куто** (Contribution a la théorie du spèctre dec naines blanches. Couteau P.), Ann. astrophys., 1957, Suppl. № 3, 51 p., ill.) (франц.; рез. русск.)

Из общего числа 250 белых карликов (на 1956 г.), кроме двух (40 Эридана B и Сириус B), все слабее 11 зв. вел., что затрудняет изучение их спектров (всего имеется ~100 спектров, а хороших 20). Данных о параллаксах также недостаточно (только у 42 он более 0″,1); массы известны лишь в трех случаях (0,45, 0,5 и 0,96 солнечной), что создает очень сильное поле тяжести, позволяющее ставить вопрос о наличии мол. водорода H_2. Автор вычисляет коэф. поглощения по т-ре и давлению в крыльях линий серии Бальмера; затем вычисляется контур линии Бальмера для всего звездного диска для нескольких моделей (в зависимости от т-ры на поверхности и значений силы тяжести). Это позволяет найти массу и радиус, если известны H_γ и H_δ, и определить место белого карлика на диаграмме спектр-светимость. Далее результат распространяется на крылья линий и подыскиваются условия излучения крыльев H_γ, затем снова находятся радиус, масса и абс. яркость. Объясняются некоторые особенности спектров, напр. у AC + 70° 8247 следует принимать протяженную атмосферу. Теория согласуется с наблюдениями в случае, если т-ра поверхности белых карликов много выше принимавшейся до сих пор и порядка $3 \cdot 10^{5}$° К. Библ. 35 назв. И. Астапович

67120. Химический состав звезды HP 46407 типа Ba II и его отношение к синтезу элементов в звездах. **Бербидж, Бербидж** (Chemical composition of the Ba II star HD-6407 and its bearing on element synthesis in stars. Burbidge E. Margaret, Burbidge G. R.), Astrophys. J., 1957, 126, № 2, 357—358 (англ.)

С точки зрения эволюции звездного в-ва и синтеза элементов представляют интерес молодые звезды — красные гиганты типа Ba II (возраст ~ 10^7 лет), обладающие аномальным хим. составом. По данным спектрального анализа 100-дюймовым телескопом методом сравнения со звездой-эталоном К Близнецов (тип G 8 III) были определены распространенности 33 элементов звезды HP 46407. Установлено, что содержание легких элементов от Na до Ge не отличается от такового для Солнца. Содержание большинства тяжелых элементов (тяжелее Sr) превышает солнечное от 3 (для Mo) до 28 раз (для Pr). Полученные результаты обсуждаются в свете современной теории происхождения элементов. Т-ра и давление внутри звезд этого типа таковы, что наряду с процессом образования He из H и C из He имеет место синтез тяжелых элементов, начиная с Fe, за счет последовательного присоединения нейтронов с интервалом 10—10^5 лет между двумя последовательными захватами. Такой

процесс позволяет объяснить повышенное содержание большинства тяжелых элементов в этих звездах. Библ. 55 назв. И. Задорожный

67121. **Интерпретация вариаций молекулярных полос от центра к краю солнечного диска. Пеккер** (L'interprétation des variations des bandes moléculaires entre le centre et le bord du disque solaire. Pecker Jean-Claude), Mém. Soc. roy. sci. Liège, 1957, 18, Fasc. uniq., 332—345 (франц.)

Вычисляются теоретич. значения эквивалентных ширин спектральных линий полос CH в центре и на краю диска (в четырех исходных предположениях относительно моделей хромосферы и т-ры и сравниваются с наблюденными значениями. Ни одна модель не является удовлетворительной (наилучшее T-3750°). Указывается, что в дальнейшем необходимы измерения большего числа линий молекул, сравнительное изучение тонкой структуры мол. излучений, термодинамич. анализ микропроцессов и учет влияния местных неоднородностей. Библ. 21 назв. И. Астапович

67122. **Химический состав некоторых планетарных туманностей. Аллер** (Chemical compositions of selected planetary nebulae. Aller Lawrence H.), Astrophys. J., 1957, 125, № 1, 84—101 (англ.)

С помощью спектров, полученных главным образом в обсерватории на горе Вилсон, исследован состав NGC 7662, 2392, 2440, 2022, 1535, 2165, 6741, IC 5217, Anon +21^h 31^m +39°. Средний состав туманностей (содержание O принимается за 10 000): H $1{,}7 \cdot 10^7$, He $3{,}2 \cdot 10^6$, N 4000, O 10 000, F 4, Ne 1500, S 900, Cl 34, Ar 130 (Aller L. H., Menzel D. H., Astrophys. J., 1945, 102, 239). Отклонения от среднего значения невелики: отношение Ar : O меняется в 4 раза, S : O — в 9 раз (кроме NGC 6741), Ne : O — приблизительно постоянно. Колебания H : He и особенно N : O больше, но для N наблюдается обычно только низшая ступень ионизации, что ухудшает точность расчета. Линии Cl идентифицированы только для трех туманностей. В NGC 2440 и Anon + 21^h 31^m, +39° возможно одновременно наличие сильно- и слабоионизованных волокон газа. А. Чемоданов

67123. **Относительные интенсивности [O II] в газовых туманностях. Ситон, Остерброк** (Relative (O II) intensities in gaseous nebulae. Seaton M. J., Osterbrock D. E.), Astrophys. J., 1957, 125, № 1, 66—83 (англ.)

Соотношение r интенсивностей I линий λ 3729 и 3726 при высоких плотностях $[r(\infty)]$ определяется вероятностью радиоактивного перехода, а при низких $[r(0)$ — частотой столкновений, пропорциональных эффективному поперечному сечению. В газовых туманностях r можно измерить и сравнить с теоретическим. Для низких т-р $r(0) = 1{,}50$, для высоких 1,42. Поверхностная яркость туманности NGC 281 и NGC 7000 дает электронную плотность $Ne = 18$ и 10 $см^{-3}$ соответственно, что при $Te = 10^\circ$ K дает $r = 1{,}47$ и 1,48; наблюдаемому $r = 1{,}37$ и 1,38 отвечает $N_e = 100$ $см^{-3}$. Расхождение, видимо реально и происходит из-за неоднородной структуры туманности (сгустки и волокна видны на фото). Далее найдены $r' = I(7320)/I(7330) =$ 1,24—1,31 теоретически в функции T_e и N_e, а также $r'' = I(3729) + I(3726)/I(7320) + I(7330)$. Туманности IC 418 при $r = 0{,}37 \pm 0{,}03$ соответствует $N_e = 2{,}5 \cdot 10^4$ $см^{-3}$, NGC 7027 $r = 0{,}47$, $N_e = 2{,}5 \cdot 10^4$, причем $r'' = 1{,}38$ дает $N_e = 3 \cdot 10^4$ $см^{-3}$. Неоднородности с $N_e \approx 7 \cdot 10^4$, погруженные в фон плотностью $5 \cdot 10^3$ $см^{-3}$, занимают в нем 1—2% всего объема. Исследовано несколько других туманностей. Библ. 54 назв. И. Астапович

67124. **Дифференциация в железо-никелевом ядре родоначального метеоритного тела. Лаверинг** (Differentiation in the iron-nickel core of a parent meteorite body. Lovering John F.), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 12, № 3, 238—252 (англ.)

Различное содержание Ni в железных метеоритах объясняется дифференциацией при кристаллизации Fe-Ni-расплава, образующего ядро типичного родоначального матеоритного тела. Вычислено распределение объема твердой фазы по содержанию Ni при допущении, что состав первоначального сплава соответствует составу металлич. фазы железо-каменных метеоритов (11% Ni). Предполагается, что процесс дифференциации аналогичен явлению дендритной ликвации в сплавах. А. Явнель

67125. **Давление и температуры внутри типичного родоначального метеоритного тела. Лаверинг** (Pressures and temperatures within a typical parent meteorite body. Lovering John F.), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 12, № 3, 253—261 (англ.)

Распределение Ni между металлом и силикатом в железо-каменных метеоритах и между металлом и сульфидом в железных метеоритах в равновесных условиях при 2000° K отвечает давлению 10^4—10^5 *атм.* Понижение т-ры превращения $\gamma \to \alpha$ на 200° в Fe-Ni-сплаве требует давления $\sim 7 \cdot 10^4$ *атм.* Если при охлаждении сплава в 2-фазной области в течение $\sim 10^8$ лет могла образоваться видманштеттова структура, то ядро родоначального тела должно было охладиться до т-ры 700° K. Превращение графита в алмаз при 700° K требует давления $2 \cdot 10^4$—$3 \cdot 10^4$ *атм.* Сделан вывод, что в родоначальном теле давление было порядка 10^4—10^5 *атм*, т-ра начала кристаллизации $\sim 2000^\circ$ K, конечная т-ра ядра перед распадом 700° K. Объем родоначального тела близок к размеру Луны. А. Явнель

67126. **Проблемы происхождения и структуры хондр в каменных метеоритах. Рой** (The problems of the origin and structure of chondrules in stony meteorites. Roy Sharat Kumar), Fieldiana. Geol., 1957, 10, № 31, 383—396 (англ.)

Минералогич. состав хондр, идентичность состава хондр и основной массы, в которую они включены, аналогия состава металла и сульфида каменных метеоритов с составом этих же составляющих в железных метеоритах является характерной особенностью, изучение которой может решить вопрос о происхождении метеоритов. Убывание содержания силикатной части за счет увеличения железной фазы заставляет предполагать общность их происхождения из слоистых тел, имеющих металлич. ядро, заключенное в силикатную оболочку. Благодаря медленному охлаждению металла, защищенного силикатами, в таких телах создались благоприятные условия для образования больших кристаллов. Внешний силикатный слой охлаждался быстрее. Широкое различие форм кристаллизаций хондр и их минералогич. состав указывают на условия образования и последующий метаморфизм. Автор придерживается мнения об изверженную происхождении хондр и намечает перспективную схему изучения метеоритов. М. Дьяконова

67127. **Уран и барий в каменных метеоритах. Хамагути, Рид, Туркевич** (Uranium and barium in stone meteorites. Hamaguchi Hiroshi, Reed George W., Turkevich Anthony), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 12, № 4, 337—347 (англ.)

Описан метод нейтронной активации для определения U и Ba. Изотопный состав U в метеоритах и земных породах одинаков в пределах ошибки измерения (10%). Содержание U определялось по Np^{239} и продуктам деления массы 140 и составляет у четырех хондритов (Forest City, Modoc, Richardton, Holbrook) в среднем $1{,}14 \cdot 10^{-6}$% у ахондрита (Nuevo Zaredo) $12{,}6 \cdot 10^{-6}$%. Базальт и дунит содержат соответственно 45,7—46,3 и $0{,}11 \cdot 10^{-6}$% U. Содеражние Ba составляет

в этих хондритах 3,2-4 · 10^{-2}% в ахондрите-0,46% в базальте-3,1%, в дуните-0,39 · 10^{-2}%. В каменных метеоритах содержание Ba в 350 раз превышает кол-во U. Произведено сравнение полученных данных с прежними определениями. А. Явнель

67128. Существуют ли ледяные метеориты? Бадхью (Are there ice meteorites? Buddhue John D.), Mineralogist, 1957, 25, № 9, 294—295 (англ.)

Разбирается возможность существования ледяных метеоритов. 30 августа 1955 г. в 16 час. 12 мин. близ г. Каштон, графство Монро, штат Висконсин (43° 46,5′ с. ш., 90° 44,0′ з. д.), без звуковых явлений упал кусок льда весом 5,44 *кг*. Анализ твердых остатков, разделенных на фракции, дал следующие результаты (в %): 1) > 5 μ 0,0686 — Fe 0,0043 (4), Ni 0,0010 (6), Co + Cu следы, Cr, мыла и жирные к-ты не обнаружены, органич. в-во 0,0632; 2) < 5 μ 0,0108 — нерастворимый материал 0,1074, Ca 0,0038, Mg 0,0022, Cl (подсчитан) 0,0132, Na следы. K, сульфаты, карбонаты, бикарбонаты, сульфиды не обнаружены, органич. остаток 0,0882; всего 0,1868. Жидкость имеет pH 8,47. Мыла и жирные к-ты, которые могут быть найдены в воде, выбрасываемой воздушным транспортом, не обнаружены. Предполагается наличие HCN, открытого автором в некоторых метеоритах. Определен изотопный состав кислорода и водорода. Отношение Fe : Ni = 4,09 несколько низко, для метеоритов, но может иметь место в богатых Ni атокситах и в металле некоторых каменных метеоритов. Состав солей расплавленного льда отличен от всех известных вод. Автор надеется, что дальнейшие наблюдения и исследования подтвердят существование ледяных метеоритов. М. Дьяконова

67129. Кинетическая температура атмосферы, поддерживаемая за счет радиации. Дейвис (The kinetic temperature of an atmosphere supported by radiation. Davis Alvin H.), Astrophys. J., 1957, 125, № 3, 771—787 (англ.)

67130. Дополнительные данные по атмосферной диффузии. Гиффорд (Further data on relative atmospheric diffusion. Gifford Frank, Jr), J. Meteorol., 1957, 14, № 5, 475—476 (англ.)

Экспериментальные данные, не рассмотренные в предыдущем сообщении (РЖХим, 1958, 60453), подтверждают применимость теории подобия относительной атмосферной диффузии Батчелора к распространению дымовых клубов (средняя площадь рассеивания пропорциональна кубу времени). А. Чемоданов

67131. Влияние сгораемого топлива на количество двуокиси углерода в атмосфере. Каллендар (The effect of fuel combustion on the amount of carbon dioxide in the atmosphere. Callendar G. S.), Tellus, 1957, 9, № 3, 421—422 (англ.)

Рассматривается вопрос о большом несоответствии между понижением активности радиоуглерода и частичным увеличением атмосферного CO_2 (по данным измерений 1870—1935 гг.). Предполагается, что кол-во и активность CO_2, участвующего в круговороте и относящегося к биосфере и растительности, возможно, меньше, чем это было подсчитано рядом исследователей; повышение т-ры в отдельные годы приводило к усилению деятельности бактерий и окислению органич. в-ва, что, в свою очередь, вело к увеличению кол-ва CO_2 в атмосфере. Л. Флерова

67132. Современное состояние и ближайшие задачи прикладной геохимии. Красников В. И. В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 17—29

В результате колоссального роста потребления минер. сырья все месторождения, непосредственно выходящие на земную поверхность, уже открыты. Однако большая часть месторождений в силу неблагоприятных геолого-географич. условий еще не обнаружена. К таким затрудняющим факторам следует отнести плохую обнаженность, незначительный эрозионный срез, отсутствие видимых ореолов рассеяния. Для обнаружения месторождений применяются следующие геохим. методы поисков: 1) литохимические — металлометрия рыхлых и коренных отложений, опробование отложений современной гидросети; 2) гидрохимические; 3) биохимические (слабо разработаны); 4) атмохимические (газовые). Современное состояние теории и практики этих методов характеризуется рядом недостатков: 1) отставанием геологогеохим. изучения ореолов рассеяния рудных месторождений и условий их формирования; 2) разобщенностью научно-исследовательских, эксперим. и производственных работ по этим методам; 3) недостаточным внедрением этих методов в практику геолого-поисковых работ. Г. Волков

67133. Рассмотрение точности определения некоторых принципиальных величин в геохимии. Аренс (A survey of the quality of some of the principal abundance data of geochemistry. Ahrens L. H.), Physics and Chemistry of the Earth. Vol. 2. London-New York-Paris, Pergamon Press, 1957, 30—45 (англ.)

На основании литературных данных и более ранних работ рассмотрены ошибки, возникающие при применении классич. методов хим. анализа к породам и метеоритам. Приведен краткий обзор применения физ. методов (особенно спектрального анализа) для определения содержания элементов в земной коре и атмосфере. Библ. 52 назв. Р. Хмельницкий

67134. Теория различных видов аккумуляции (в частности, механической и химической). Мачинский (Théorie des accumulations de toutes sortes et spécialement mécaniques et chimiques. Matschinski Matthias), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1957, 43, № 8, 533—542 (франц.)

Глубокое изучение всевозможных видов аккумуляции в природе показывает, что можно дать в очень общей форме простые законы, управляющие этими процессами, при условии рассмотрения достаточно обширного материала. Приводится ряд математич. ф-л, выведенных на основании теории вероятности. Эти статистич. законы широко приложимы к геохимии и геоморфологии. В. Красинцева

67135. Космическое происхождение металлогенетических провинций. Скерл (The cosmic origin of metallogenetic provinces. Skerl A. C.), Econ. Geol., 1957, 52, № 3, 307—310 (англ.)

Предполагается, что Земля в ранний период своей истории подвергалась интенсивной бомбардировке метеоритами. Области, на которых были рассеяны железные метеориты, могли превратиться в металлогенетич. провинции непосредственно путем осадочных отложений или косвенно в результате ассимиляции гранитизации и последующих гидротермальных процессов. А. Явнель

67136. Распространение исследований [космической активности] с помощью химических опытов в различных частях земного шара. Пиккарди (L'estensione delle ricerche coi test chimici in diverse parti della terra. Piccardi Giorgio), Geofis. e meteorol., 1957, 5, № 1—2, 11—13 (итал.)

Ссылаясь на ранее опубликованные работы (РЖХим, 1958, 42870), автор утверждает, что проведение некоторых физ.-хим. опытов зависит от активности Солнца, а также от вызываемых Солнцем геофиз. явлений. Для изучения этого вопроса в Институте физ. химии Университета во Флоренции с 1951 г. производились хим. опыты на открытом воздухе (опыты F) и внутри медной камеры (опыты D). Проявление 11-летнего цикла F в течение последних лет солнечного цикла (1951, 1952, 1953 гг.) было совершенно проти-

воположно D. В течение первых лет нового солнечного цикла (1954, 1955, 1956 и частью 1957 гг.) годовой ход кривых D не изменился, но кривые F стали параллельны кривым D. Каждые 11 лет магнитная полярность солнечных пятен изменяется и одновременно меняется разница между активностью северного и южного полушария Солнца. Автор только однажды наблюдал, что его опыты отражают эти изменения свойств Солнца, поэтому считает необходимой проверку этого наблюдения. Для объяснения ежегодных изменений D, которые автор наблюдал 7 раз, он предложил так называемую солнечную гипотезу, согласно которой общие условия на Земле должны периодически изменяться вследствие движения Земли относительно Галактики. Ежегодное изменение было бы тогда, по мнению автора, прямым следствием этого периодич. изменения, а также указывало бы на существование самого изменения. Для изучения этих явлений следует организовать многие станции в разных местах земного шара. В настоящее время существует 14 станций, расположенных между 51° южной и 51° северной широты симметрично по отношению к экватору, и 2 станции на экваторе. Н. Халатова

67137. **Геохимические поиски. Часть 2. Бьянкини, Сальвадори** (La prospezione geochimica. Parte 2. Bianchini A., Salvadori I.), Ind. mineraria, 1957, 8, № 12, 807—819 (итал.)

Обзор применяющихся при геохим. поисках аналитич. методов определения Pb, Zn, Cu, As, Co, Ni, Cr, Mo, W и U в почвах и породах. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 60457. Н. Халатова

67138. **Геохимические поиски рудных месторождений. Малхотра** (Geochemical prospecting for ore deposits. Malhotra P. D.), Indian Mining J., 1957, 5, № 10, 76—81 (англ.)

Обзор геохим. методов поисков в различных странах мира, в частности в Индии. Г. Волков

67139. **Геохимические основы поисков рудных месторождений. Перельман А. И., Сауков А. А.** В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 29—52

Описаны факторы, влияющие на миграцию хим. элементов в зоне гипергенеза. Одним из главных факторов являются хим. и электрохим. свойства элементов. На основании рассмотрения климатич. и геологич. условий в различных частях СССР делается вывод о необходимости применения более выгодных для каждых условий геохим. методов поисков. Г. Волков

67140. **Биогеохимические методы поисков рудных месторождений. Виноградов А. П., Малюга Д. П.** В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 290—300

Биогеохимические методы поисков основаны на значительной конц-ии металлов в почвах и в растениях в связи с рудопроявлениями. В пределах последних обогащаются или все растения, или какой-либо один вид или род. Наиболее эффективным является этот метод при поисках Se, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Sn, Au, Yb, V и Hg, так как все они образуют хорошо подвижные ионы. Обогащение почв идет по-разному. В черноземной полосе и в аридных областях (сероземы, бурые и каштановые почвы) металлы концентрируются в верхних горизонтах. В почвах гумидных областей (подзолистых, серых, бурых лесных, желтоземных) элементы накапливаются в иллювиальном горизонте. На южноуральских Ni-месторождениях, приуроченных к перидотитовым массивам, в почвах и растениях наблюдается 10- и 100-кратное обогащение Ni, Co, Cu. Обычно содержание Ni в почвах на порядок превышает его кол-ва в растениях, произрастающих на этих почвах. Содержания Co и Cu в почвах и растениях на Ni-месторождениях, Cr на Cr-месторождениях и Cu на медистых отложениях Южного Урала, а также Co, Ni и Cu на соответствующих месторождениях Тувы являются повышенными и в обоих типах объектов одинаковыми. Лучшие результаты метод дает при залегании рудных тел на глубине 10—15 *м* и в особо благоприятных условиях на глубине 50 *м*. Г. Волков

67141. **Геохимические поиски металлов в коренных породах. Гинзбург И. И.** В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 61—72

При поисках слепых рудных тел производится минерало-геохим. изучение керна через 2—3 *м* с составлением соответствующих разрезов. Наряду с этим изучаются почвы, элювий, делювий и подземные воды района. Полученные данные наносятся на карты по 1—4 элементам и выявляется приуроченность элементов к отдельным структурам и вмещающим породам. В результате работ, проведенных на полиметаллич. месторождениях Казахстана, получен ряд выводов: каждый тип околорудных изменений связан с определенными рудными месторождениями; по характеру распространения отдельных элементов можно выделить фазы и генерации минералообразования; размеры ореолов и длина миграции металлов при прочих равных условиях определяются характером и активностью вмещающих пород; отдельные элементы часто бывают приурочены к определенным структурным частям рудных тел; многие полиметаллич. месторождения дают более крупные и легко обнаруживаемые ореолы по элементам-спутникам, чем по основным металлам, и др. Г. Волков

67142. **Первичные ореолы рассеяния и их поисковое значение. Поликарпочкин В. В.** В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 72—79

Первичные ореолы характеризуются повышенными содержаниями рудных и ассоциирующих элементов. Они обычно развиваются в направлении рудоконтролирующих структур (на 150—500 *м* от рудных тел для Pb, Cu и Zn). Большую роль оказывает вещественный состав пород: в магматич. породах ореолы Pb, Cu и Zn размазаны на 10—25 *м*, в карбонатных — не более 10 *м*. Zn, Mo, Ag, As и Bi обычно образуют широкие ореолы, Pb, Cu и Zn — узкие. Более протяженные ореолы образуют металлы-спутники. Повышенные кол-ва As в пирите среднеазиатских Sb-месторождений отмечаются в 300 *м* от рудных тел. На полиметаллич. месторождениях Рейнских сланцевых гор ореол Mn протяженнее (до 100 *м*) ореола Zn и Pb (30 *м*). В первичных ореолах полиметаллич. месторождений Казахстана обнаружены в больших кол-вах Ag, As, Sb, Sr, Ba, Ni-месторождения Седбери (Канада) — Ti, Ba, Mn, Cr и Ni. Ореолы повышенных кол-в Sb в топазах и аксинитах наблюдаются над оловорудными месторождениями. Г. Волков

67143. **Опыт выделения на территории СССР провинций и районов с различными условиями проведения геохимических поисков. Перельман А. И., Шарков Ю. В.** В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 104—107

Образование ореолов рассеяния в каждом рудном районе определяется рядом геологич. и физико-географич. факторов. Соответственно этому в разных частях СССР должны применяться свои наиболее результативные для этих районов разновидности геохим. методов поисков. Теоретич. основой такого районирования является геохимия ландшафта. На картах геохим. районирования должны показываться типы геохим. поисков и основные особенности той или иной методики. Они могут явиться необходимым дополне-

нием к металлогенич. картам. Приведена схема геохим. районирования СССР по условиям гипергенной миграции элементов. Провинции на этой схеме выделяются на основе щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных особенностей вод и почв, условий колл. миграции. Территория страны разделена на 4 провинции; по физико-географич. условиям каждая из них подразделяется на 2 подпровинции; в тех, в свою очередь, выделяются области, а в последних по почвенным и климатич. условиям — отдельные районы. Г. Волков

67144. Методика ртутнометрических исследований. Сергеев Е. А. В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР М., Госгеолтехиздат, 1957, 158—165

Описан новый метод спектрографич. определения Hg, позволяющий повышать чувствительность до $3\cdot10^{-5}$%. В 1954—1955 гг. экспедициями Среднеазиатского геофизического треста сделано этим методом 100 000 определений Hg в породах. Кол-во Hg в наносах Хайдарканского рудного поля над промышленными рудами достигает $3\cdot10^{-3}$%. В процессе металлометрич. съемки в пределах Средней Азии обнаружены ореолы с $1-2\cdot10^{-2}$% Hg (при уменьшении до $3\cdot10^{-5}$%). На Ачисайском полиметаллич. месторождении в ореоле над рудным телом, расположенным на глубине 25 *м*, было обнаружено $6\cdot10^{-4}$% Hg. Изучены газо-ртутные ореолы рассеяния. Отбор проб почвенного воздуха производился через зонд-бур с глубины 1—2 *м*. Повышенные конц-ии Hg в почвенном воздухе найдены на тех же участках, где встречаются аномалии в рыхлых отложениях. Г. Волков

67145. Фундаментальное изучение биогеохимического метода поисков марганца. Ямагата, Ямагата (Fundamental studies on the biogeochemical prospecting for manganese. Yamagata Noboru, Yamagata Toshiko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 8, 900—904 (англ.)

Приведены результаты изучения распределения Mn и Fe в почвах и растениях. Описаны применяемые аналитич. методы. Эксперим. работы проводились с томатами. С увеличением вносимых в почву кол-в Mn возрастает его абс. содержание в растениях. Однако степень обогащения растений по отношению к почвам увеличивается по мере уменьшения кол-ва Mn в почвах. При внесении Mn в почву в виде родонита или гаусманита в растении увеличивается его конц-ия. Содержания Mn в листьях кипариса, растущего на территории колледжа Кириу университета Гунма, различны в зависимости от экспозиции той или иной стороны дерева; миним. кол-ва Mn обнаружены в верхней его части. Конц-ия заметно возрастает с увеличением возраста дерева. Метод был проверен также в районе месторождения Кириу, приуроченного к палеозойским сланцам и опокам. Содержание Mn в растениях, произрастающих в пределах рудного поля, в 5—10 раз выше, чем в растениях безрудных участков. Г. Волков

67146. Результаты опытных металлометрических работ в Забайкалье. Дубов Р. И. В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 214—220

Опыт металлометрич. работ показывает, что имеющаяся методика может быть значительно усовершенствована в сторону ее эффективности. При поисках сульфидных месторождений наиболее целесообразно изучать фракцию < 0,25 *мм* элювиально-делювиальных отложений, а месторождений W — фракцию 1—3 *мм*. При поисках флюорита применена методика изучения мол. спектра иона CaF^-. Проведенные работы показали, что кварц-флюоритовые жилы хорошо фиксируются значительными по площади и конц-ии ореолами. Для анализа берется мелкая фракция делювия (<0,25 *мм*), отобранного с глубины 0,25—0,75 *м*. Отбор проб проводится вдоль изогипс рельефа. Иногда смежные пробы смешиваются. Изучена возможность металлометрич. съемки рыхлых отложений речных долин, которая оказалась довольно перспективной. Отбор проб производится по поперечным профилям, отстоящим друг от друга на 1—2 *км*. Шаг отбора 100 *м* в широких долинах, 20—50 *м* в узких (шириной 100—200 *м*). Г. Волков

67147. Опыт применения геохимических методов поисков в системе Главуралсибгеология МГиОН. Филатов К. С. В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 220

Установлена возможность применения металлометрии при поисках месторождений Pb, Zn, Cu и выделения соответствующих рудных районов. На одном гранитном массиве доказана применимость этого метода при поисках Be и W. За 1955 г. здесь отобрано и проанализировано 360 000 проб. Г. Волков

67148. Опыт применения геохимических методов поисков в системе Главсредазгеологии МГиОН. Коган И. Д. В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 231—234

Применение металлометрич. (спектрохим. определения) съемки позволило выявить в Средней Азии ряд новых месторождений. В пределах массивов вторичных кварцитов Жуан-Жуан, Коксай, Сары-Шаган ведется промышленная разведка открытых этим методом медных руд. В Гиссарском хребте в Зах-Обской Hg-Sb-зоне оконтурено несколько ртутных и сурьмяных рудопроявлений. В результате работ в Кызыл-Кумах получены интересные данные по распределению Y, Cs, Yb и других редких элементов в палеозойских породах. Среднеазиатским геофиз. трестом покрыто металлометрич. съемкой разных масштабов 100000 *км*² и проанализировано 11 млн. проб. Г. Волков

67149. Результаты металлометрических работ на территории Малого Хингана. Павлов Г. А., Кизяковский И. И., Ундзенков Б. А. В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 211—214

В геол. строении района принимают участие протерозойские и палеозойские осадочно-эффузивные породы, покровы верхнемеловых кислых эффузивов и палеозойские и мезозойские гранитные интрузии. В результате металлометрич. работ выявлены ореолы Mn с содержанием его 0,3—3,0% (в породах 0,03—0,3%) вокруг месторождений с 10—15% Mn в рудах. По ореолу Mo и V и сопутствующим W, Cu и Ni обнаружено Cu-Mo-рудопроявление. Конц-ии Mo, V и Ni в ореоле такие же, как и в верхней части месторождения, а Cu в 10 раз меньше. В доломитах верхнего протерозоя открыто Sn-месторождение с 0,01—5,75% Sn в рудах. Рудный минерал — мелкий (до 0,1—1 *мм*) касситерит, не дающий россыпей и не обнаруживаемый в шлихах, но хорошо определяемый металлометрией. Pb повсеместно сопутствует Sn, пространственно распространен шире, но не дает резких ореолов. Содержание Pb в делювии 0,01—0,03%. По ореолу Sn (0,01—0,3%) в верхнемеловых кислых эффузивах выявлено Карадубское Sn-месторождение. По другому ореолу Sn (0,1%), а также по Pb и Zn (0,001—0,003% и 0,01%) обнаружено рудопроявление с 3% Sn, 0,03% Pb и до 0,3% In в рудах. Г. Волков

67150. Атомные геологические часы. Йост (Atomic geological clock. Yost W. Jacque), Oil and Gas J., 1957, 55, № 46, 212—216 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 57029. Р. Хмельницкий

67151. Изотопные анализы свинцов из Брокен Хилл, Австралия. Расселл, Фаркуар. Спектрографические анализы. Холи (Isotopic analyses of leads from Broken Hill, Australia. Russell R. D., Far-

quhar R. M. Spectrographic analyses. Hawley J. E.), Trans. Amer. Geophys. Union, 1957, 38, № 4, 557—565 (англ.)

Исследовано 25 образцов Pb, выделенных из галенитов. Средние величины изотопных отношений Pb в галенитах из главной жилы (результаты получены при анализе 6 образцов на 180° и 90° масс-спектрометрах соответственно): $Pb^{206}:Pb^{204}$ 16,11; 16,03; $Pb^{207}:Pb^{204}$ 15,56; 15,43; $Pb^{208}:Pb^{204}$ 35,86; 35,76; $(Pb^{204}:Pb^{206})\cdot 100$ 6,20; 6,23; $(Pb^{206}:Pb^{206})\cdot 100$ 100; $(Pb^{207}:Pb^{206})\cdot 100$ 96,58; 96,28; $(Pb^{208}:Pb^{206})\cdot 100$ 222,6; 223,1; для Pb галенитов из согласно напластованных тел (среднее по 11 образцам, проанализированным на 180° масс-спектрометре): $Pb^{206}:Pb^{204}$ 16.17; $Pb^{207}:Pb^{204}$ 15,60; $Pb^{208}:Pb^{204}$ 35,90; $(Pb^{204}:Pb^{206})\cdot 100$ 6,18; $(Pb^{206}:Pb^{206})\cdot 100$ 100; $(Pb^{207}:Pb^{206})\cdot 100$ 96,47; $(Pb^{208}:Pb^{206})\cdot 100$ 222,0; пределы изотопных отношений Pb галенитов из малых, полого падающих жил (8 образцов, проанализированных на 90° масс-спектрометре): $Pb^{206}:Pb^{204}$ 17,37—19,48; $Pb^{207}:Pb^{204}$ 15,65—15,91; $Pb^{208}:Pb^{204}$ 38,12—39,41; $(Pb^{204}:Pb^{206})\cdot 100$ 5,13—5,75; $(Pb^{206}:Pb^{206})\cdot 100$ 100; $(Pb^{207}:Pb^{206})\cdot 100$ 81,70—90,82; $(Pb^{208}:Pb^{206})\cdot 100$ 202,3—220,6. Качеств. спектрографич. анализ в 6 образцах галенитов главной жилы и 6 образцах галенитов из согласно напластованных тел обнаружил в разных сочетаниях: Ag, As, Bi, Cd, Cu, Ni, Tl, Sn, Sb, Ti, V, Zn, Mn, Fe, Ca, Si, Mg, Al. Не обнаружены B, Ba, Be, Co, Ga, Ge, Hf, In, Mo, Sc, Y, Zr. Исходя из предположения, что рудные тела главной жилы и согласно напластованных тел неаномальны, их приблизительный возраст, вычисленный по методу Хаутермана (РЖХим, 1955, 11508), равен 1700 ± 100. Отношение $Pb^{207}:Pb^{206}$ для аномальных руд полого падающих жил равно 0,110 ± 0,015. Верхний предел возраста этих руд равен 1020 ± 150 млн. лет, а верхний предел возраста пород, из которых образовался аномальный компонент радиогенного Pb, 1830 ± 40 млн. лет. Результаты спектрографич. анализа приводят к выводу, что между составом микроэлементов и изотопным составом Pb существует определенная зависимость, позволяющая в будущем на основе спектрографич. анализа различать нормальные и аномальные свинцы.

Р. Хмельницкий

67152. **Влияние процессов гидротермального изменения на определение возраста по радиоактивным минералам. Жиров К. К., Зыков С. И., Жирова В. В., Ступникова Н. И.**, Геохимия, 1957, № 8, 657—665 (рез. англ.)

Обсуждены результаты возрастного исследования минералов из пегматитовых жил Северной Карелии по литературным, эксперим. и ранее полученным данным. Изотопный состав Pb из 4 образцов галенитов и 1 образца окисленных медных минералов соответственно: Pb^{204} 1, 1, 1, 0,07, 1; Pb^{206} 14,67, 18,02, 18,27, 100, 25,60; Pb^{207} 14,85, 15,42, 15,18, 14,19, 16,49; Pb^{208} 35,17, 37,91, 37,56, 2,57, 37,69. Дополнительно исследовались черная и бурая разности ортита из Таймыра (в %): U 0,024 и 0,012, Th 1,5 и 2,1, Pb 0,05 и 0,16; изотопный состав: Pb^{204} 1 и 1, Pb^{206} 27,88 и 20,78, Pb^{207} 15,98 и 15,67, Pb^{208} 75,90 и 59,23. Возраст (в млн. лет): по отношению $Pb^{207}:Pb^{206}$ 670 и 1750, по $Pb^{206}:U^{238}$ 1170 и 2440, по $Pb^{207}:U^{235}$ 1000 и 2070, по $Pb^{208}:Th^{232}$ 235 и 370. Воздействие позднего гидротермального процесса проявилось в резко преобладающем выносе Pb, а в некоторых случаях и U. Истинную цифру возраста дает отношение $Pb^{207}:Pb^{206}$. В тех случаях, когда вынос Pb был очень велик, но происходил не в современную эпоху (т. е. связан не с гипергенным, а с гидротермальным изменением минерала), это отношение также дает заниженное значение возраста, но все же ближе отвечающее действительному. В условиях выноса Pb из радиоактивных минералов наиболее низкое недостоверное значение возраста должно получаться по отношению $Pb^{208}:Th^{232}$. В тех случаях, когда нет выноса Pb, но имеет место вынос U, более достоверным является ториевое отношение. Существует возможность попадания радиогенного Pb из одного минерала в другой в результате переноса при более поздних процессах изменения, что приводит к совершенно необъяснимым значениям возраста. Такой перенос может быть более вероятным, когда минералы находятся в непосредственной близости один от другого, когда они отличаются по содержанию Pb и т. д. На примере таймырских ортитов можно видеть картину, противоположную карельским минералам: для этих ортитов характерен не столько вынос радиогенного Pb, хотя он и имеет место, сколько привнос нерадиогенного Pb и вынос U. Для них более достоверной, по-видимому, является цифра возраста по отношению $Pb^{208}:Th^{232}$ (бурая разность). Характер воздействия более раннего гидротермального процесса в изложенных результатах не мог найти отражения. Но кажется вероятным, что минерал, в какой-то мере первоначально измененный, при повторном, более позднем воздействии был подвержен интенсивному и глубокому изменению.

Р. Хмельницкий

67153. **Аэрономическая проблема гелия. Николе** (The aeronomic problem of helium. Nicolet Marcel. Contribs. Inst. roy. météorol. Belgique, 1957, № 36, 21 p.) (англ.; рез. франц.)

См. РЖХим, 1958, 42867.

67154. **К вопросу о нахождении таллия в марганцевых минералах. Воскресенская Н. Т., Усевич Т. Д.**, Геохимия, 1957, № 7, 606—614 (рез. англ.)

Исследовалось содержание Tl в 23 образцах псиломелана, брусита, манганита и пиролюзита из месторождения Джезды (Центральный Казахстан). Tl наблюдается во всех минералах, но повышенные конц-ии его связаны с псиломеланами (до $1,6\cdot 10^{-2}$%). При фазовом анализе на MnO, Mn_2O_3 и MnO_2 всех минералов из одного штуфа установлено, что до 75% Tl связано с Mn^{4+}. На тесную связь этих элементов, по мнению авторов, указывает пропорциональная степень перехода Tl в р-р при растворении Mn-минералов в HCl, HNO_3 и H_2SO_4 различных конц-ий. Накопление Tl связано преимущественно с хемосорбционными процессами, что хорошо согласуется с опытами по сорбции Tl^{+} и Tl^{3+}, синтезированными Mn-минералами: криптомеланом, γ- и β-MnO_2, гидрогаусманитом, манганитом и пирохроитом; при этом установлено, что минералы Mn, имеющие в своем составе гидратированную MnO_2 или ее производные, сорбируют Tl активной поверхностью MnO_2 с параллельной хемосорбцией, сопровождающейся ионным обменом в эквивалентных кол-вах K на Tl (вследствие проявления MnO_2 своих кислотных функций). Экспериментально доказано, что при сорбции Tl из нейтр. р-ров на всех указанных минералах окисление Tl не наблюдается. Предполагаются два механизма обогащения Tl исследованных минералов: 1) Tl сорбировался выпавшими гелями MnO_2 и 2) соли Tl совместно с другими электролитами вызывали коагуляцию золей MnO_2.

Ю. Балашов

67155. **О соотношении циркония и гафния в циркониевых минералах Ловозерского массива. Герасимовский В. И., Шевалеевский И. Д.**, Геохимия, 1957, № 8, 696—698 (рез. англ.)

Рентгеноспектральным методом исследовались минералы из щел. пород группы нефелиновых сиенитов (Ловозерский массив, Кольский полуостров). Содержание ZrO_2 и HfO_2 в % соответственно (в скобках кол-во образцов): циркон (7) 60—66, 1,15—1,40; эвдиалит (19) 8,5—13,8, 0,13—0,22; ловозерит (3) 11,0—15,0,

0,14—0,20; катаплеит 29,0—30,0, 0,60—0,65; ловенит (1) 15,6, 0,28; цирфесит (2) 32,0—34,0, 0,87—0,90; белянкинит (2) 6,0—8,0, 0,10—0,15. Отношение $ZrO_2 : HfO_2$ колеблется от 38 (цирфесит) до 78 (ловозерит), являясь наиболее высоким в минералах из агпаитовых пород, чем из миаскитовых, и в первичных минералах по сравнению с вторичными. Г. Воробьев

67156. **Геохимия, кристаллическая структура и минералогия сульфидов.** Р о с с (Geochemistry, crystal structure and mineralogy of the sulfides. R o s s V i r g i n i a), Econ. Geol., 1957, 52, № 7, 755—774 (англ.)

67157. **Форстерит.** М о н т а н ь е (La forsterite. M o n t a g n i e r J.), Circ. inform. techn. Centre docum. sidér., 1957, 14, № 12, 2455—2458 (франц.)

67158. **Об изоморфных замещениях в сфенах.** **З а б а в н и к о в а Н. И.**, Геохимия, 1957, № 3, 226—232 (рез. англ.)

Приведен полный анализ 18 обр. сфена из различных пород; определены их уд. веса. Основные изоморфные примеси — Al, Fe, TR, Nb, F, H_2O, K и Na, второстепенные — Ta, Zr, Sr, Mg. Предполагаются следующие пути гетеровалентного изоморфизма: 1) $TR^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ одновременно с $(Fe, Al)^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$; 2) $(Na, K)^{+} \rightarrow Ca^{2+}$ и $(Nb, Ta)^{5+} \rightarrow Ti^{4+}$; 3) $(Fe, Al)^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$ и $(F, OH)^{-} \rightarrow O^{2-}$; 4) $(Na, K)^{+} \rightarrow Ca^{2+}$ и $(F, OH)^{-} \rightarrow O^{2-}$; 5) $(Fe, Mg)^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$ и $2(F, OH)^{-} \rightarrow 2O^{2-}$. С учетом этих замещений предложена ф-ла для минералов группы сфена $(Ca, X)(Ti, Y)SiO_4(O, Z)$, где X — Σ Ce, Na, K, Mn, Sr (Ba, Pb), Y — Al, Fe, Nb, Ta, Mg, Zr, (V, Cr), Z — OH, F (Cl). При вхождении в сфен TR и Nb отмечается возрастание уд. веса и падение показателя преломления. Акцессорный сфен пород основного и ультраосновного ряда приближается к составу $CaTiSiO_5$; в сфенах кислых пород и пегматитов характерной примесью являются TR, щел. пород — щелочи и Nb > TR. Ю. Балашов

67159. **Об отступлениях минералов группы пирохлора от типовой формулы $A_2B_2X_7$ и о роли конституционной воды в кристаллической решетке пирохлора.** **Б о р о д и н Л. С., Н а з а р е н к о И. И.**, Докл. АН СССР, 1957, 115, № 4, 783—786

При изучении состава 10 образцов пирохлора отмечаются отклонения данных некоторых хим. анализов от типовой ф-лы $A_2B_2X_7$, особенно большие при наличии воды, выражающиеся в дефиците (D_A) катионов группы A — K, Na, TR, Ba, Mn, Sr, U, Th; D_A компенсируется замещением $O^{2-} \leftarrow OH^{-}$ (дополнительная гидратация — ΔH). Расчет приведенных анализов при учете допустимости изоморфных замещений только в группе A показывает пропорциональное соответствие D_A и ΔH, при этом величина $\Delta H - D_A$ возрастает с ростом D_A, т. е. первоначально выщелачиваются Na и K, затем более высоковалентные катионы и прежде всего Ca. Ю. Балашов

67160. **О минералах группы ринкита.** **С л е п н е в Ю. С.**, Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 3, 63—75

Проведено сравнение физ., оптич. свойств и хим. состава кальциевого ринкита (I), ринколита (II), ловчоррита (III) и вудъяврита (IV) из Хибинских пегматитов с ионструпитом (V), мозандритом (VI) и ринкитом (VII). II и III, метамиктное состояние которых связывается с наличием Th и U, образуются неодновременно. III выделяется в более поздние стадии, что подтверждается особенностями парагенезиса с другими минералами и приуроченностью его к определенным участкам пегматитовых жил, иногда секущих образовавшиеся ранее пегматиты. IV рассматривается как самостоятельный метамиктный минерал, состав которого соответствует ф-ле $(Na, Ca)[Ce]\text{-}TiSi_2O_9 \cdot nH_2O$; он образуется на поверхности выделений II и III под действием углекислых р-ров. Эти 3 минерала характеризуются примерно постоянным составом TR с преобладанием $\Sigma Ce > \Sigma Y$. Только I не является рентгеноаморфным. VII и V по всем свойствам очень близки к II и III. VI отличается более высоким содержанием TR и H_2O, приближаясь по хим. составу к измененному II. V и VI в отличие от литературных данных показали полное сходство по содержанию Zr с II и III. VI рассматривается как начальный продукт изменения II, III, VII и V, конечным продуктом которых является IV. Поэтому авторы предлагают все эти минералы называть группой ринкита, общая эмпирич. ф-ла которой, основанная на пересчете 12 полных хим. анализов, $Na_2Ca_4[Ce]Ti[Si_4O_{15}](F, OH)_3$. Ю. Балашов

67161. **Синтез и возможное геологическое значение мельниковита.** **Л е п п** (The synthesis and probable geologic significance of melnikovite. L e p p H e n r y), Econ. Geol., 1957, 52, № 5, 528—535 (англ.)

Приведены результаты рентгенографич. и термич. изучения свежеосажденного мельниковита. Минерал высаживался из слабощел. (pH 8—9) разб. р-ра $FeSO_4$ при добавлении NH_4HS. При нагревании до 200° минерал теряет до 10,6% своего веса. При т-ре >250° осадок превращается в смесь пирита и гематита. В процессе приготовления FeS_2 образуются также $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ и $\gamma\text{-}Fe_2O_3$. При нагревании до 200° в течение 24 час. осадок при избытке NH_4HS превращается в пирит. Тот же результат получается при т-ре 75° и давл. 14 000 *атм*. Полученный мельниковит хорошо растворяется в воде, насыщенной CO_2. В природе он и другие черные сульфиды Fe образуются в придонных частях морей, лагун и озер, где накапливается органич. в-во и выделяется H_2S. Предполагается, что мельниковит является промежуточной стадией в процессе образования сульфидов Fe. Г. Волков

67162. **Натриевый ураноспинит.** **К о п ч е н о в а Е. В., С к в о р ц о в а К. В.**, Докл. АН СССР, 1957, 114, № 3, 634—636

При изучении зоны окисления настураново-сульфидного рудопроявления (р-н не указан) обнаружен новый минерал натриевый ураноспинит. Встречается в виде тонких корок по плоскостям трещиноватости фельзит-порфиров и их туфобрекчий или образует скопления кристаллов в пустотах выщелачивания вмещающих пород. Сингония тетрагональная. Размеры элементарной ячейки: *a* 7,12, *c* 8,61, $a : c = 1 : 1{,}2092$. Спайность по (001) совершенная, по (010) и (100) отчетливая. Твердость 2,5. Уд. в. 3,846. Цвет желто-зеленый до лимонно- и соломенно-желтого. Блеск стеклянный. Оптически аномальный, двуосный, (—). n_g 1,612, n_p 1,585. Эндотермич. эффект в интервале до 200° соответствует выделению кристаллизационной воды. Хим. состав (в %): UO_3 58,29, P_2O_5 1,65, As_2O_5 20,84, SiO_2 2,39, Al_2O_3 0,91, Fe_2O_3 0,57, CaO 1,87, MgO сл., Na_2O 3,91, K_2O 0,00, H_2O+ 3,49, H_2O- 6,00, сумма 99,92. Спектральный анализ обнаруживает незначительные примеси Pb, Zn, Mo, Cu, Zr и Mn. Ф-ла минерала $(0{,}6Na_2O + 0{,}3CaO) \cdot (0{,}9As_2O_5 + 0{,}1P_2O_5) \cdot 2UO_2 \cdot 5{,}2H_2O$ или $(Na, Ca)O \cdot (UO_2)_2[(As, P)O_4]_2 \cdot 5{,}2H_2O$. Образование Na-ураноспинита протекало в поверхностных частях зоны окисления, где циркулировали слабощел. гидрокарбонатные натриево-кальциевые р-ры. Приведены кривая нагревания и результаты рентгеноструктурного анализа. Т. Ионас

67163. **Плагиоклазы из метеорита Juvinas и аллившлита острова Рам (Гебридский архипелаг).** **Г е й м** (Plagioclases from the Juvinas meteorite and from allivalite from the Isle of Rhum. G a m e P. M.), Mineral. Mag., 1957, 31, № 239, 656—671 (англ.)

Произведено сравнение кристаллооптич. свойств полевых шпатов из названных образований. Определен хим. состав. Г. Воробьев

67164. **Ноланит — новый железо-ванадиевый минерал из Биверлодж, Саскачеван (Канада). Робинсон, Эванс, Шаллер, Фейи** (Nolanite, a new iron-vanadium mineral from Beaverlodge, Saskatchewan. Robinson S. C., Evans H. T., Jr, Schaller W. T., Fahey J. J.), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 9-10, 619—628 (англ.)

В ряде гидротермальных месторождений обнаружены кристаллы нового минерала ноланита, ассоциирующего с доломитом, кварцем, кальцитом, пиритом, гематитом, урановой смолкой, халькопиритом, ильменитом и галенитом, а также с неидентифицированными Fe-V-окисными минералами. Цвет черный, опаковый, блеск полуметаллический. Элементарная ячейка гексагональная: *a* 5,85, *c* 9,29 A, ф. гр. *P62c*, *P6mc* или *P6/mmc*. Уд. в. 4,65, твердость 5. Приведены результаты рентгеноструктурного анализа. Хим. состав образца, загрязненного примесями (в %): V_2O_3 8,18, V_2O_4 45,66, FeO 17,50, CaO 4,78, MgO 3,64, CO_2 9,61, U_3O_8 1,26, H_2O^- (110°) 1,50, H_2O^+ (110°) 3,32, нерастворимый неорганич. остаток 1,13, органич. остаток 2,30, SO_3 0,03, сумма 98,91. Приблизительная ф-ла $Fe_{2,5}^{2+}V_{1,7}^{3+}V_{5,5}^{4+}O_{16,0}$ или $Fe_{2,8}^{2+}V_{1,5}^{3+}V_{5,5}^{4+}O_{16,0}$.

Р. Хмельницкий

67165. **О минерале из группы дюфренита, найденного в пегматите Кобокобо (Бельгийское Конго). Торо** (Sur un minéral de la famille des «dufrénites» dans la pegmatite de Kobokobo (Congo belge). Thoreau J.), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1957, 43, № 10, 705—710 (франц.)

В пегматите Кобокобо среди фосфатов Fe и Mg найден минерал, напоминающий дюфренит. Он встречается в виде корочек толщиной в несколько *см* и агрегатов — кристаллов игольчатой формы. Цвет темно-зеленый (неокисленная разность, I) и коричневый (окисленная форма, II). I оптически (+), 2*V* очень большой. Преломление $n_z > n_y > n_x \cdot n_y$ 1,820 ± 0,002; n_x 1,798 ± 0,003. Спайность, совершенная вдоль длинной оси кристалла; n_z перпендикулярен спайности, n_y — вдоль спайности. II n_x 1,86, n_y 1,88, n_x — вдоль удлинения кристалла. Плеохроизм: I бледно-коричневый по *Y*; зеленый, слегка голубоватый по *X*. II темно-коричневый по *Y*; бледно-коричневый по *X*. Хим. состав I и II соответственно (в %): Fe_2O_3 41,33; 49,21; FeO 9,36; —; MnO 8,4; 4,14; Mn_2O_3 —; 4,96; P_2O_5 32,20; 31,67; H_2O 8,38; 10,90; сумма 99,67; 100,88. CaO, MgO и Al_2O_3 не определялись. Ф-ла $R_2^{2+}Fe_3^{3+}(PO_4)_3(OH)_4 \cdot nH_2O$. Рентгеноструктурный анализ показал, что минерал напоминает образования ряда рокбриджеита-фронделита. По содержанию Mn он близок к фронделиту, но содержание 2-валентных катионов более высокое, чем у минералов этой серии. Авторы предлагают назвать новый минерал кобокобоитом.

В. Завьялов

67166. **О бериллиевом везувиане. Беус А. А.**, Тр. Минералог. музея. АН СССР, 1957, вып. 8, 25—28

Be содержится в везувианах (I) из скарнов, обогащенных F по контакту бериллоносных гранитов с известняками; при этом широкое распространение I, по-видимому, препятствует образованию заметных кол-в собственно Be-минералов. Для таких I характерна тесная связь Be с F^- и OH^-, что дает возможность предполагать схему изоморфного замещения $Be^{2+} + 2(F, OH)^- \to Si^{4+} + 2O^{2-}$. Расчет анализов по такой схеме приводит к новой ф-ле минерала $Ca_8(Al, Fe, Mg)_6[(Si, Be)_9(O, F, OH)_{34}]$. Поскольку I характеризуются переменными кол-вами групп Ca, Al и [OH, F], это дает возможность по треугольной диаграмме для 35 анализов предполагать существование ряда с переходом от безводн. I типа $Ca_8(Al, Fe, Mg)_6[Si_9O_{34}]$ к гидровезувиану.

Ю. Балашов

67167. **Некоторые новые результаты по синтезу глинистых минералов. Энен** (Quelques resultats recents concernant la synthese des mineraux argileux. Henin S.), Agrochimica, 1957, 1, № 4, 328—337 (франц.; рез. англ., нем., исп., итал.)

Автор осуществил синтез ряда глинистых минералов, используя сильноразб. р-ры, изменяя pH среды, т-ру и состав реагирующих смесей. Получены минералы: 1) тип монтмориллонита с ф-лой $(Si_4)(R_2, R_3)-O_{10}(OH)_2CE$, где R — 2- и 3-валентные катионы, CE — катион с переменной валентностью; 2) тип антигорита с заменой $Si^{4+} \leftarrow Al^{3+}$. Недостаток зарядов компенсируется 2-валентными катионами (Mg, Ni, Zn, Co и др.) из октаэдрич. слоя кристалла. Отмечается, что влияние температурного фактора сказывается только на скорости р-ции. Р-ры силиката и алюмината Na, Fe^{2+}, Fe^{3+} и Mg при изменении pH дают следующие минералы: монтмориллонит состава SiO_2 50%, MgO 20% с остатком из Fe и Al (pH 6—8); смесь монтмориллонита и γ-Fe_2O_3 состава SiO_2 30%, MgO 15% (pH 6—8); α,γ-Fe_2O_3 с несколькими процентами SiO_2 и MgO ($pH < 6$). Глинистые минералы образуются в результате фиксации атомов Si на поверхности ранее образовавшейся гидроокиси.

В. Завьялов

67168. **Геологическое строение и полезные ископаемые Бакало-Саткинского района. Гарань М. И.** В сб.: Вопр. развития Бакальск. рудн. базы. Свердловск, 1957, 23—55

67169. **Геологическое развитие гор Биртут, Монтана и Вайоминг. Часть 1. Архейская история области Куод-Крик. Эккелман, Полдерварт** (Geologic evolution of the Beartooth Mountains, Montana and Wyoming. Part 1. Archean history of the Quad Creek area. Eckelmann F. Donald, Poldervaart Arie), Bull. Geol. Soc. America, 1957, 68, № 10, 1225—1261 (англ.)

Наиболее ранними в архее были первично-осадочные отложения и интрузии метагаббро и ультраосновных пород. Последующий региональный метаморфизм и гранитизация привели к возникновению гранитных гнейсов в ядре и мигматитов и метаосадков по периферии гор. Завершающим этапом гранитизации явилось внедрение пегматитов. Им предшествовали небольшие интрузии метаноритов. Архейская история завершилась образованием метабазальтовых даек того же плутонич. цикла и более поздних докембрийских долеритовых даек. Дальнейшая пенепленизация и отложение палеозойских осадков сменились поднятием и тектонич. подвижками, сопровождавшимися внедрением фельзитовых порфиров. По минер. ассоциациям параамфиболиты, ультраосновные породы, биотитовые сланцы и слоистые Fe-руды отнесены к силлиманит-альмандиновой субфации амфиболитовой фации. Возможная т-ра их образования 500—600°. Последовательное увеличение содержания H_2O прослеживается в прогрессивно изменяющихся минералах. Высшей стадией метаморфизма было образование гранитных гнейсов из ранее существовавших первично-осадочных пород на месте их первичного залегания. Приводятся 23 хим. анализа и качеств. спектральные анализы названных пород.

В. Кудряшова

67170. **О петрохимических методах исследования. Кузнецов Е. А.** В сб.: Методы исслед. минеральн. сырья. М., Госгеолтехиздат, 1957, 5—16

Изложен краткий обзор петрохим. методов исследования горных пород и основы методы пересчета количественно-минералогич. анализов на хим. состав и проекционные числа по А. Н. Заварицкому. При пересчете обычно вводят поправки на уд. вес минералов и перемножают полученные цифры на хим. состав минералов, используя при этом анализы конкретных минералов или средние составы их по данным спра-

вочников. Эти операции с последующим пересчетом полученного хим. состава на проекционные числа можно заменить простым переходом от объемных модальных процентов к проекционным числам. Главные числа Q, A, C и M находятся из теоретич. ф-л минералов, а дополнительные k, n, c, a', c', m', f' уточняются по конкретным или средним составам породообразующих минералов или на основании точных оптич. данных. При непосредственных пересчетах из модального состава получаются несколько повышенные значения Q и пониженные M, чем при расчетах из хим. анализа той же горной породы. Предложенный метод позволяет увеличить возможность сравнения химизма горных пород и его вариаций в случаях, когда хим. анализов недостаточно. В. Кудряшова

67171. **Офитовая текстура (структура) и базальтовая кристаллизация. Уокер** (Ophitic texture and basaltic crystallization. Walker Frederick), J. Geol., 1957, 65, № 1, 1—14 (англ.)

Вопрос о происхождении офитовой структуры в базальтовых породах решается на основе микрометрич. изучения нескольких сотен шлифов, главным образом из каменноугольных и третичных базальтов Шотландии. Особое внимание при этом уделялось изучению вкрапленников из закаленных контактов. Устанавливается, что наиболее хорошо развита офитовая структура в оливиновых долеритах с низким отношением пироксен/плагиоклаз. На развитие той или иной структуры в базальтах минералогич. состав влияет довольно слабо; почти целиком она зависит от порядка кристаллизации породообразующих минералов. Для долеритов толеитовых провинций наиболее характерно преобладающее развитие субофитовой структуры. Это обусловлено одновременным образованием пироксена и плагиоклаза, начиная с ранних стадий кристаллизации магмы, при постоянной пропорции этих минералов (60% плагиоклаза и 40% пироксена), пока порода на 80% не будет твердой. В оливиновых долеритах характерна офитовая структура. Из этой магмы первыми кристаллизуются оливин и плагиоклаз. Пироксен появляется много позже. Во всех случаях 9% магмы кристаллизуются до ее перемещения к месту становления. В. Кудряшова

67172. **Зональное очищение и образование калиевых базальтов. Гаррис** (Zone refining and the origin of potassic basalts. Harris P. G.), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 12, № 3, 195—208 (англ.)

Зональное очищение, или зональное выплавление, представляет собой процесс перехода определенных в-в из твердой фазы в жидкий расплав при смещении области нагрева твердой фазы. Эти в-ва имеют бóльшую растворимость в жидкой, чем в кристаллич. фазе. Поэтому они накапливаются в расплаве, все более извлекаясь из твердого материала с передвижением зоны нагрева и концентрируясь в конечной зоне. Это явление может объяснить некоторые геологич. процессы. Поднимаясь через земную кору, магма извлекает из нее те компоненты, конц-ия которых в данном расплаве понижена по сравнению с кристаллич. материалом. В частности, при поднятии базальтовой магмы толейитового типа через породы, обогащенные K, конечные базальтовые породы будут обогащены K и другими нетипичными для базальтов элементами (Sr, Ba, Zr, Rb, C, H_2O). Согласно этому, слюдяные перидотиты, кимберлиты и карбонатиты, генетически связанные с калиевыми базальтами, вероятно, произошли от них, но не являются прародителями. В то же время некоторые натриевые базальты Гавайя) образовались за счет фракционной дифференциации и одновременной р-ции первичного оливина (и других минералов) с материалом кристаллич. покрова Земли. В. Кудряшова

67173. **Структурная характеристика гранита из Коста-Брава и ее петрогенетическое значение. Сан-Мигель-Аррибас** (Les caractéristiques structurales du granite de la Costa Brava et leur signification pétrogénétique. San Miguel Arribas Alfredo), Sci. terre, 1955, Numéro hors sér., 37—57. Discuss. 58—60 (франц.)

Микроструктура гранита указывает на воздействие процессов перекристаллизации и метасоматоза. Первая фаза изменения включает гранобластич. перекристаллизацию, последующие фазы — коррозию и замещение плагиоклазов кварцем. Приведено 5 хим. анализов 3 разностей пород — гранита, гранодиорита и аплита. М. Яншина

67174. **Микроэлементы в лавах Кивино, Мичиган. Корнуолл, Роз** (Minor elements in Keweenawan lavas, Michigan. Cornwall H. R., Rose H. J., Jr), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 12, № 3, 209—224 (англ.)

Методом колич. спектрального анализа исследованы 3 лавовых потока, представленные преимущественно офитовыми базальтами и пегматитами и залегающие один над другим в центре лавового разреза на южном берегу Верхнего озера. Определены микроэлементы в 12 плагиоклазах, 9 пироксенах, 9 ильменитах и магнетитах, 2 оливинах, 2 апатитах и 11 хлоритах, выделенных из пород одного потока. Кроме того, проанализированы 27 образцов миндалекаменных пород и конгломератов. Установлено, что распределение элементов связано с дифференциацией в потоках. Содержание микроэлементов в отдельных минералах потока зависит главным образом от наличия или отсутствия основных элементов, имеющих близкие по величине R_i и способных к замещению. Р. Хмельницкий

67175. **Эвтектические или метаморфические граниты? Обсуждение последних работ. Перрен** (Granites eutectiques ou métamorphiques? Discussion d'études récentes. Perrin René), Bull. Soc. géol. France, 1957, 7, № 1—3, 91—114 (франц.)

Автор подробно рассматривает теории ряда авторов, стремящихся доказать, что граниты являются результатом дифференциации при кристаллизации базальтовых магм. Он показывает недостаточную обоснованность этих теорий и выдвигает ряд доказательств в пользу метаморфич. происхождения гранитов из осадочных пород. В. Красинцева

67176. **О кварцевых кератофирах метаморфической толщи Конкской магнитной аномалии. Ладиева** (Про кварцові кератофіри метаморфічної товщі Конкської магнітної аномалії. Ладієва В. Д.), Геологічний ж., 1957, 17, № 4, 60—64 (укр.)

Среди метаморфич. пород Юльевского участка Конкской магнитной аномалии встречено переслаивание осадочных хемогенных, эффузивных основных и кислых пород. По данным двух хим. анализов, кислые породы — кварцевые кератофиры — относятся к породам, пересыщенным SiO_2 (до 71,5%) и умеренно обогащенным щелочами. А. Малахов

67177. **Кварцевые порфиры и кератофиры Центральной Карелии. Гилярова М. А.,** Уч. зап. ЛГУ, 1957, № 215, 58—83

На основании геолого-петрографич. исследования выделены следующие фазы образования и преобразования порфиров. 1. Магматич. фаза — кристаллизация кварцевых порфиров и кератофиров из расплава: а) образование вкрапленников кварца и основного плагиоклаза, б) альбитизация плагиоклазовых вкрапленников, в) кристаллизация основной массы. 2. Пневматолитич. и гидротермальная фазы — процессы Na-метасоматоза: а) завершение альбитизации плагиоклазов, б) обрастание вкрапленников плагиоклазов шахматным альбитом, в) новообразования

шахматного альбита. 3. Высокотемпературные фазы гранитизации (метаморфические) — кварцевый метасоматоз: а) новообразование кварца, б) разъедание альбитизированного плагиоклаза и шахматного альбита кварцем, в) цементация кварцем дробленых зерен плагиоклаза; К-метасоматоз с привносом — а) образование ортоклаза и слюд в более осланцованных породах, б) образование микроклина (в основной массе, в виде цемента раздробленных зерен плагиоклаза и замещение вкрапленников альбитизированного плагиоклаза и шахматного альбита микроклином), в) замещение вкрапленников кварца микроклином. 4. Средне- и низкотемпературная (гидротермальная) фазы — кварцевый метасоматоз (замещение основной массы кварцем, между зернами которого нет микроклина) и зачаточные процессы Na- и К-метасоматоза в низкотемпературных условиях (образование альбита и микроклина в жилах). Г. Воробьев

67178. К геохимии Хибинского щелочного массива. Бородин Л. С., Тр. Ин-т минералогии, геохимии и кристаллохимии редк. элементов АН СССР, 1957, вып. 1, 23—34

Выводы по геохимии щел. пород и пегматитов Хибинского массива основываются на средних хим. составах 6 отдельных комплексов горных пород (фойяит, рисчоррит, среднезернистый эгириновый нефелиновый сиенит, нормальный хибинит, трахитоидный хибинит, ийолит-уртит) и массива в целом. Из атомных кол-в катионов в средней пробе массива с учетом содержания кислорода вычислены атомные кларки главных породообразующих элементов (в ат.%): O 60,00, Si 19,19, Al 9,27, Na 6,25, K 2,86, Fe 1,22, Ca 0,57, Mg 0,39, Ti 0,23. Качеств. спектральные анализы 5 средних проб показали присутствие, кроме обычных компонентов пород, также Be, Ga, Pb, Sn, Cu, Zn, V, Nb, Ni, Zr, Cr и TR. В 8 выделенных минералах (полевой шпат, нефелин, эгирин, эвдиалит, сфен, ильменит, лепидомелан и лампрофиллит — 31 анализ), кроме того, обнаружены W, Mo, Zn. Всего в щел. породах массива хим. и спектральным методами зафиксировано ~50 хим. элементов. Они делятся на 3 группы в соответствии с этапами гипогенного минералообразования: магматическую пегматитовую и эпигенетическо-жильную. В. Кудряшова

67179. Окислы и гидроокислы титана и ниобия в Ловозерском щелочном массиве [Кольский полуостров]. Семенов Е. И., Тр. Ин-т минералогии, геохимии и кристаллохимии редк. элементов АН СССР, 1957, вып. I, 41—59

Детально изучено 5 минералов с применением методов: хим., спектрального, рентгеноспектрального, рентгеноструктурного, термич., кристаллооптич., электронномикроскопич. и др. Состав минералов (в %): брукит (арканзит) — TiO_2 86,89, SiO_2 1,45, Nb_2O_5 3,44, FeO + Fe_2O_3 3,31, Al_2O_3 1,30, MgO 1,60, MnO 0,12, CaO 0,66, п. п. п. 1,80, сумма 99,97; кроме этого Pb 0,1, Zr 0,5 и слабые линии V и W; анатаз — Nb_2O_5 2,1, по данным спектрального анализа — сильные линии Ti, средние Nb и Fe, слабые Ba, V, Zr и Mn; ниобоанатаз — TiO_2 31,11, Nb_2O_5 21,61, Ta_2O_5 0,20; белянкинит — TiO_2 48,76; 48,19, ZrO_2 6,64; 6,56, SiO_2 3,96; 2,80, $(Nb, Ta)_2O_5$ 7,16; 7,51, Fe_2O_3 —; 1,85, Al_2O_3 0,46; 0,24, MnO —; 0,04, MgO —; 0,14, CaO 6,72; 6,40, Na_2O 0,55; 0,23; $H_2O^{+110°}$ 8,35; 7,20, $H_2O^{-110°}$ 17,21; 18,50; сумма 99,81; 99,86; отдельно в первом образце определено 0,93% Ta_2O_5, спектральным анализом обнаружены слабые линии Hf, Pb, Cu; ниобобелянкинит (герасимовскит) — Nb_2O_5 43,91; 44,90, Ta_2O_5 0,38; 0,50, TiO_2 24,37; 23,44, SiO_2 1,83; 2,30, Fe_2O_3 следы; 0,21, Al_2O_3 —; 0,65, MnO 7,85; 2,65; CaO 1,37; 1,95; MgO —; 0,30; Na_2O —; 1,10, K_2O —; 0,21, CO_2 —; 0,20, $H_2O^{+110°}$ 3,95; 3,78, $H_2O^{-110°}$ 16,55; 14,77; сумма 100,11; 99,91; Mn-белянкинит — TiO_2 44,30, Nb_2O_5 7,42, Fe_2O_3 3,77, SiO_2 1,51, MnO_2 14,03, CaO 5,77, H_2O 22,36; сумма 99,16; лейкоксен анатазовый по мурманиту (3 образца) и лампрофиллиту (1 образец) соответственно — TiO_2 55,89; 58,24; 50,17; 63,03, Nb_2O_5 3,04; 2,34; 3,06; —, Ta_2O_5 0,41; 0,42; —; —, Fe_2O_3 —; —; 2,26; 9,66, SiO_2 16,59; —; 17,55; —, H_2O 6,16; —; 3,26; 12,20, а также средние линии Mn и Ca, слабые линии Sr и Al. Рассмотрены изоморфные связи и номенклатура названных минералов. Г. Воробьев

67180. К петрографии среднегерцинских интрузий Коунрадского района. Монич В. К., Зворыгина Е. К., Каз. ССР Гылым. Акад. хабарлары. Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1957, вып. 4 (29), 30—48 (рез. каз.)

Приведено петрографич. описание с 8 хим. анализами гранодиоритов, гранитов, гранит-порфиров и микродиорит-диабаза. К метасоматически измененным гранитам приурочено оруденение халькопирита и молибденита. Г. Воробьев

67181. Серпентиниты и диабазовые породы триаса в окрестностях Якловец. Каменицкий (Serpentinity a diabázové horniny triasu okolia Jakliviec. Kamenický Jakub), Geol. práce. SAV, 1957, № 46, 137—138 (словацк.)

67182. Геохимия таллия в гранитоидах Сусамырского батолита (Центральный Тянь-Шань). Таусон Л. В., Бузаев Н. Н., Геохимия, 1957, № 7, 600—605 (рез. англ.)

Изучалось распределение Tl в породах и породообразующих минералах батолита, представляющего собой многофазную интрузию каледонского возраста. Геохим. особенность поведения Tl выражается в его накоплении более поздними дифференциатами. Среднее содержание Tl (в %): диориты и габбродиориты I фазы $7 \cdot 10^{-5}$ (4 образца), гранодиориты и граниты II (главной) фазы $1,3 \cdot 10^{-4}$ (18 образцов), лейкократовые граниты III фазы $2,5 \cdot 10^{-4}$ (8 образцов), жильные аплиты $4,7 \cdot 10^{-4}$ (4 образца). Особо выделена фаза биотитовых гранитов Боортеке-Каваксского типа, повидимому, генетически отличная, с содержанием $9 \cdot 10^{-5}$% Tl (6 образцов). Среднее содержание Tl в гранитоидах Сусамырского батолита $1,4 \cdot 10^{-4}$%. Произведен колич. учет распределения Tl по минералам в образцах порфировидного адамеллита и двух гранитов. Основными концентраторами Tl являются К-полевой шпат и биотит, что указывает на тесную геохим. связь этих элементов; содержание Tl в них соответственно (3 серии образцов) $1,7 - 4,2 \cdot 10^{-4}$ и $5 - 6 \cdot 10^{-4}$%, в роговых обманках $8 \cdot 10^{-5}$%; в кварце и плагиоклазе Tl не обнаружен. Отмечается падение отношения K : Tl в последовательном возрастном ряду гранитоидов батолита. Ю. Балашов

67183. О геохимии молибдена в интрузивном массиве Далидаг. Гейдаров (Дәлидаҕ интрузив массивиндә молибденин кеокимјасына даир. Һејдәров А. С.), АзәрбССР Элмләр Акад. аспирантларынын 5 Элми конфрансынын, әсәрләри, Тр. 5-й Научн. конференции аспирантов АН АзербССР. Баку, АН АзербССР, 1957, 45—54 (азерб.)

67184. К вопросу о генезисе сегрегационно-магматического титаномагнетитового оруденения. Масленников В. А., Тр. Лабор. геол. докембрия, АН СССР, 1957, вып. 7, 22—37

Описано безымянное месторождение титаномагнетита (Т) в массиве, сложенном в нижней части перидотитами, а в верхней — габбро, с маломощным слоем пироксенитов посередине. Оруденение приурочено к средней части массива и представлено вкрапленностью руды в перидотитах, пироксенитах и габбро. Оруденелая зона слагается из трех подзон (сверху вниз): 1) оруденелый пироксенит с 6—8% Т вверху и 20—25%

внизу, 2) перидотит с содержанием Т от 5—6 до 60%. 3) мелкозернистый пироксенит с содержанием Т < 5%. Результаты хим. анализа Т с 26% ильменита и 5,8% шпинели (в %): SiO_2 9,97, TiO_2 8,25, Al_2O_3 2,27, Fe_2O_3 41,44, FeO 25,95, MgO 9,98, CaO 0,56, V_2O_5 0,49, MnO 0,59, сумма 99,41. Во всех разностях пород кристаллизация Т происходила в раннюю магматич. стадию — после выделения оливина, но до пироксена и плагиоклаза. В постмагматич. стадию Т изменялся только в полевошпатовых породах. Из рассмотрения фактич. данных и физ.-хим. условий образования автор приходит к выводу о сегрегационно-магматич. происхождении данного оруденения. В. Кудряшова

67185. О генезисе магматических титаномагнетитовых месторождений. Крату К. О., Тр. Лабор. геол. докембрия. АН СССР, 1957, вып. 7, 5—21

Исследование петрологич. особенностей южно-карельских основных пород приводит автора к выводу, что кристаллизация и сегрегация большей части титаномагнетита происходит в течение кристаллизации и дифференциации самой основной магмы. Скопления руды встречаются в пологонаклонных интрузивных телах, где существовали наиболее благоприятные условия для гравитационной дифференциации на месте, особенно способствующей обособлению рудного минерала. Размеры рудных залежей находятся в прямой зависимости от объема магмы в каждом месте, т. е. от мощности интрузии и глубины залегания. Теоретич. рассмотрение физ.-хим. системы породообразующий силикат — магнетит — летучий компонент устанавливает, что кристаллизация рудного минерала происходит все время из жидкой фазы при постепенном и непрерывном изменении последней от расплава до сжатых р-ров. При этом эвтектич. соотношение между силикатом и магнетитом постепенно меняется от значительного преобладания вначале силиката до исключительного преобладания магнетита в конце процесса. С этих позиций выделяются два типа месторождений: сегрегационный и фузивный,— возникновение которых определяется внешним давлением, прямо пропорциональным глубине формирования магматич. породы. Сегрегационно-магматич. титаномагнетитовые месторождения характеризуются неполной дифференциацией магмы при наличии признаков малых глубин формирования интрузии. Фузивные месторождения связаны с глубоко дифференцированными основными интрузиями вплоть до ультраосновных и анортозитовых разностей. Для этих типов скопления магнетита специфичны большие глубины образования (большое внешнее давление), при которых длительно сохраняется жидкая фаза рудной магмы. В. К.

67186. К геохимии гранитных пегматитов. Офтедаль (Contribution to the geochemistry of granite pegmatite. Oftedal Ivar), Norsk geol. tidsskr., 1956, 36, [№ 3-4], 141—150 (англ.)

На основании данных минералогич. состава и спектрохим. анализа амазонита и клевеландита (аналитич. данные не приведены) из двух месторождений в южной Норвегии рассмотрено поведение различных элементов в процессе замещения амазонитовых пегматитов клевеландитовыми. Р. Хмельницкий

67187. К минералогии пегматитов Устиновского месторождения гранитов-рапакиви Черкасско-Новомиргородского массива. Назаренко (До мінералогії пегматитів гранітів-рапаківі Устинівського родовища Черкаcько-Новомиргородського масиву. Назаренко В. В.), Наук. щорічник. Геол. фак. Київськ. ун-ту, 1956, Київ, 1957, 643—644 (укр.)

67188. Колумбит в пегматите из Ольджаска. Грамаччоли (La columbite nella pegmatite di Olgiasca. Gramaccioli Carlo Maria), Atti Soc. ital. sci. natur., 1957, 96, № 3-4, 144—148 (итал.)

Описан колумбит (кристаллы размером до 2 *см*) в парагенезисе с уранофаном, фосфуранилитом и различными урановыми охрами. Н. Халатова

67189. Андалузит- и корундсодержащие пегматиты в Йосемитском национальном парке, Калифорния. Роз (Andalusite- and corundum-bearing pegmatites in Yosemite National Park, California. Rose Robert L.), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 9—10, 635—647 (англ.)

Пять пегматитовых жил прослеживаются по контакту между пелитовыми роговиками и кварцитами. Средний модальный состав пегматитов (в об.%): кварц 37, К-полевой шпат 35, плагиоклаз (An_{25}) 15, андалузит 5, биотит 3, мусковит 2, титанистый гематит + корунд 1, турмалин 1, другие акцессории 1. Соответственно состав роговиков (в об.%): К-полевой шпат 40, андалузит 25, кордиерит 15, биотит 6, кварц 5, рудные 4, мусковит 2, силлиманит 2, акцессории (рутил, монацит, апатит) 1. Андалузит концентрируется в краевой зоне и частично замещен мусковитом. Кристаллы корунда с диаспором и мусковитом заключены в измененных кристаллах андалузита. Предполагается, что пегматиты возникли путем магматич. инъекции при активном взаимодействии магмы с вмещающими породами; в реакционных зонах образовался андалузит. Последующий процесс К-метасоматоза привел к изменению первичных минералов. Предполагается следующая р-ция замещения: (андалузит) $6Al_2SiO_5 + 2H_2O + K_2O \rightarrow$ (мусковит) $2KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 3Al_2O_3$. Возраст пегматитов, определенный Ar-методом по биотиту, составляет 88,2 млн. лет. Г. Воробьев

67190. Новые исследования серпентинов Французских Альп и Алжира. Перрен, Рубо (Observations nouvelles sur des serpentines des Alpes françaises et d'Algérie. Perrin R., Roubault M.), Sci. terre, 1955, Numéro hors sér., 151—165. Discuss., 166—167 (франц.)

На основе петрографич. и хим. исследований сделаны выводы о генезисе серпентинов. М. Яншина

67191. Опыт изучения полей минерализации и первичных ореолов рассеяния рудных тел на примере одного из полиметаллических месторождений Казахстана. Муканов К. М. В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 185—191

Район месторождения сложен мощной (500 *м*) толщей эффузивных пород нижнего девона — нижнего карбона, разбитых зонами межпластовых разрывов и дроблений. Они контролируют оруденение, которое развито в толще кварцевых порфиров и их туфов. К этим же породам приурочены поля минерализации Cu и Ba. Оруденение Pb мелкопрожилковое, вкрапленное. Все рудовмещающие породы подверглись различным типам гидротермальных изменений: дорудным — окварцеванию, серицитизации, пиритизации, и рудным — альбитизации и баритизации. Поля сильнообогащенной минерализации (по Pb) приурочены к трещиноватым пиритизированным, окварцованным, альбитизированным и баритизированным породам. Поля слабообогащенной и рассеянной минерализации Pb пространственно тяготеют к серитизированным породам. В породах висячего бока месторождений развита рассеянная минерализация Pb. К наиболее обогащенным Pb-рудам приурочены повышенные кол-ва Ag и Ba. As и Sb встречаются в породах висячих боков рудных тел. Ореолы рассеяния по Sr и Ba более протяженны, чем по Pb. Г. Волков

67192. Опыт изучения первичных ореолов рассеяния полиметаллических месторождений Рудного Алтая. Россман Г. И. В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 174—184

Приведены результаты изучения распределения

12 элементов — Zn, Pb, Cu, Ag, Sb, As, Mg, Bi, W, Sn, Cd и Ba — во вмещающих породах трех полиметаллич. месторождений. Эти элементы определялись спектральным полуколич. методом. Контрольные хим. анализы показывают заниженные результаты по сравнению с этим методом. Рудные тела I, II и III месторождений приурочены к осадочно- эффузивным и сланцевым толщам верхнего и среднего девона. Протяженность первичных ореолов рассеяния I и II в породах надрудной толщи для Pb, Ba, Cu и Sb достигает 100 *м*, для As, Bi, Zn и Ag до 200 *м*, III (в надрудной толще) для Cu и Ba — до 400 *м*, Pb до 250 *м*, Zn > 500 *м*. Ореолы Pb, Ba и Cu I и II совпадают с зонами интенсивных гидротермальных изменений вмещающих пород. Ореолы по As, Bi, Mo и Zn выходят за пределы этих зон. На III ореолы по Pb, Cu и Ba также выходят за пределы измененных пород. Наиболее резкие ореолы Pb, Ba, Cu и Zn наблюдаются в туфах кислого состава, As и Bi — в порфиритах, диабазах. Зоны дизъюнктивных нарушений по сравнению со вмещающими породами резко обогащены Pb, Cu и Zn (до 2—10 раз). Протяженность ореолов зависит также и от структуры руд: от массивных руд они развиваются до 10 *м*, от вкрапленных — до 100 *м*. Г. Волков

67193. **К минералогии месторождений Явленского рудного поля. Читаева Н. А., Вольфсон Ф. И.,** Сб. научн. тр. Моск. ин-т цветн. мет. и золота, 1957, № 27, 358—367

Продолжая исследования С. С. Смирнова (Полиметаллические месторождения Восточного Забайкалья. Госгеолтехиздат, 1933), авторы изучили процесс минералообразования, включающий следующие стадии: 1) пирит-арсенопиритовую — турмалин, пирит, арсенопирит, кварц, сидерит; 2) пирит-сидеритовую (колчеданную) — кварц, пирит, сидерит; 3) сфалерит-галенитовую (полиметаллич.) — турмалин кварц, пирит, касситерит, манган-доломит, сфалерит, халькопирит, станнин, джемсонит, доломит, серицит, тетраэдрит, бурнонит, галенит, тиллит, виттихенит, буланжерит, пираргирит и кальцит; 4) кварц-кальцитовую — кварц и кальцит. По данным спектральных анализов (в %), галенит содержит Ag ($n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-2}$); сфалерит — Ga ($n \cdot 10^{-3}$), In ($n \cdot 10^{-3}$), Cd ($5 \cdot 10^{-3}$) и Ge; кальцит — Mn (1), Mg (0,5), Sr (0,01) и Ba (0,01). Установлена связь данного месторождения со Смирновским месторождением. Г. Воробьев

67194. **Заметки к минералогии Бакальского железорудного месторождения на Южном Урале. Винокуров В. М.,** Уч. зап. Казанск. ун-та, 1957, **117,** № 2, 258—261

Впервые описаны в данном месторождении эпидот и везувиан. Первый образует кварц-эпидотовые выделения в верхней части диабазовой дайки. Ассоциирующие минералы: актинолит, пирит, халькопирит, гидрогётит (псевдоморфозы по пириту и халькопириту), хризоколла. Порядок выделения минералов: 1-я стадия — эпидот, актинолит I (частично), пирит и халькопирит (местами); 2-я стадия — кварц, актинолит I (частично), эпидот (частично); 3-я стадия — актинолит II. Хим. состав эпидота по 2 анализам (в %): SiO_2 40,10; 37,54, Al_2O_3 23,57; 24,36, Fe_2O_3 не опр.; 13,12, FeO не опр.; —, Fe(общ.) 9,13; не опр., CaO 22,57; 23,76, MgO —; 0,20. Определены оптич. константы. Везувиан обнаружен в контактовой зоне диабазов с ксенолитами магнезиальных карбонатных пород (пироксен-гранатовый скарн с кальцием, магнезитом, бруситом, пренитом). Хим. состав (в %): SiO_2 34,16, Al_2O_3 14,41, CaO 35,08, MgO 5,85, Fe(общ.) 6,04; остальные компоненты не определялись. Измерены оптич. константы. Образование обоих минералов связывается с эпимагматич. (гидротермальным) процессом. Г. Воробьев

67195. **Таумасит из района Николае-Максимилиановской копи на Южном Урале. Жабин А. Г.,** Тр. Моск. геол.-развед. ин-та, 1957, **31,** 134—141

Минерал обнаружен в виде прожилка в эпидото-диопсидовой породе, метасоматически развитой за счет амфиболитов. Порядок выделения минералов в скарнах: амфибол, диопсид I, эпидот, лейкоксен, диопсид II, сульфиды Fe и Cu, кальцит I и II, таумасит, пирротин. С таумаситом тесно ассоциируют гранат, диопсид, эпидот, волластонит, сульфиды, гибшит, плазолит, ксонотлит, кальцит, девейлит, а также комплекс цеолитов — натролит, десмин, гейландит, ломонтит, пектолит, апофиллит. Хим. состав таумасита (в %): SiO_2 9,56, Fe_2O_3 0,02, CaO 27,33, MgO сл., SO_3 12,89, $H_2O^{\pm}$ 42,97, п. п. п. (CO_2) 6,78, нерастворимый остаток 0,83, сумма 100,38; Al_2O_3 не обнаружена. Спектральный анализ дополнительно открыл Al 0,1, Mn и Pb 0,01, Ti и Cu 0,001. Определены простейшие физ. свойства и оптич. константы. Получены кривая обезвоживания и дифференциальная термич. кривая. Г. Воробьев

67196. **О генезиее и поисково-оценочных предпосылках тувинских проявлений оптического кальцита. Ермаков Н. П.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та пьезооптич. минеральн. сырья, 1957, **1,** № 1, 81—88

Главнейшие проявления оптич. кальцита находятся в ю.-з. части Тувы в горах Сангилен. Район сложен протерозойскими породами, верхняя часть которых представлена существенно карбонатной толщей, осложненной системой складок и разрывных нарушений. В зоне контакта карбонатных пород с интрузиями часто встречаются пустоты, выполненные прозрачным кальцитом. Кристаллизация оптич. кальцита происходила из глубинных гидротермальных вод, стерильных от металлов, по зонам тектонич. трещин, сбросов и сдвигов. Вначале воды, растворяя карбонатные породы и образуя пустоты, насыщались бикарбонатом Ca. Позже в этих полостях из насыщ. вод кристаллизовался прозрачный чистый кальцит. Г. Волков

67197. **Псевдоморфозы мусковита по скаполиту с реки Куранах (Алдан). Шмакин Б. М.,** Тр. Моск. геол.-развед. ин-та, 1957, **31,** 130—133

Скаполит входит в состав диопсид-скаполитовых пород, образовавшихся при метасоматич. изменении гнейсов, гранитов и пегматитов. Богатые Ca и летучими в-вами гидротермы возникли при взаимодействии постмагматич. р-ров с карбонатными породами. Более поздний этап калиевого метасоматоза выразился в муск витизации скаполита. Хим. состав одной из полных псевдоморфоз мусковита по скаполиту с небольшой примесью кальцита (в %): SiO_2 41,01, Al_2O_3 36,71, Fe_2O_3 0,64, MnO 0,10, MgO 0,42, CaO 3,01, Na_2O 0,68, K_2O 10,71, $H_2O^{\pm}$ 3,76, п. п. п. 3,28, сумма 100, 32; FeO не обнаружена. Спектральный анализ дополнительно открыл ~ 0,1% Sr, а также ~ 0,001% Ga, Cu, Pb и Ti. Состав и оптич. свойства являются очень типичными для мусковита. Г. Воробьев

67198. **Генетическая связь кварцевых жил месторождения Барсукчи с интрузией гранитов по включениям в минералах. Пизнюр А. В.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та пъезооптич. минеральн. сырья, 1957, **1,** № 2, 135—143

Хрусталеносные кварцевые жилы Барсукчи приурочены к кварцитам; к востоку от месторождения выходит гранитный интрузив. Исследовались газово-жидкие включения в кварце жил и кварцитов. По данным минералтермометрич. исследований (метод Н. П. Ермакова «Исследования минералообразующих растворов. Изд. Харьковск. ун-та, 1950) с удалением от интрузива т-ра кварцеобразующих р-ров падала от 515 до 80°. В этом же направлении изменялось агрегатное состояние р-ров (от пневматолитового до гидротер-

мального). Температурный режим во вмещающих кварцитах при гидротермальном метаморфизме отличался от режима образования жильного кварца. Т-ры, замеренные во вторичных включениях в зернах кварцита, на 27—52° ниже, чем во включениях жильного кварца. Вблизи интрузии давление минералообразующих р-ров было более высоким, чем на значительном удалении от нее. И. Липова

67199. К вопросу об изменении химического состава рудовмещающих пород. Надарейшвили Ш. А., Нанобашвили Е. М., Тр. Ин-та химии. АН ГрузССР, 1957, 13, 103—110

Произведены хим. анализы свежих и электродиализированных кварцевых порфиритов и туфов некоторых полиметаллич. месторождений Грузии. Установлено, что при процессах гидротермального метаморфизма рудовмещающих пород последние подкисляются и обогащаются ионами K^+ за счет более легкого выщелачивания ионов Na^+. Т. Ионас

67200. О некоторых минералах из французских колоний Океании. Кайер (Sur quelques minéraux des établissement français de l'Océanie. Caillère S., m-lle), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1956, **79,** № 10—12, 612—613 (франц.)

Описаны минер. в-ва в продуктах выветривания материнских пород: каолинит, галлуазит, нонтронит, бейделлит, гидраргилит, алунит. Хим. состав нонтронита с о-вов Хива-Оа (Маркизские о-ва) (в %): SiO_2 42,8, Al_2O_3 9,15, Fe_2O_3 24,5, CaO 2, MgO 2, $H_2O_{\pm}$ 19,5, сумма 100,5. Структурная ф-ла: $(Si_{3,49}Al_{0,51}) \cdot (Al_{0,37}Fe_{1,5}^{3+}Mg_{0,12})O_{11}Mg_{0,12}Ca_{0,17}$. Хим. состав бейделлита с о-ва Раиатеа (о-ва Общества) (в %): SiO_2 48,4, Al_2O_3 16,8, Fe_2O_3 6,6, CaO 1,95, MgO 4,2, $H_2O_{\pm}$ 22, сумма 99,95, что соответствует структурной ф-ле $(Si_{3,74}Al_{0,26})(Al_{1,27}Fe^{3+}_{0,38}Mg_{0,36})O_{11}Ca_{0,12}MgO_{0,13}$. Хим. состав титаномагнетита с о-ва Руруту (о-ва Тубуаи) в %: FeO 32,5, Fe_2O_3 26, TiO_2 41. Л. Афанасьева

67201. Образование карстов в силикатных породах. Клер («Verkarstungserscheinungen» in Silikatgesteinen. Klaer Wendelin), Abhandl. Georg. Inst. Freien Univ. Berlin, 1957, **5,** 21—27 (нем.; рез. англ.)

67202. Некоторые закономерности формирования четвертичных отложений. Ефанов Г. В., Научн. зап. Днепропетр. ун-т, 1956, 53, 193—198

Делювиальные суглинки, лёссы, глины и ископаемые почвы, характерные для бессточных депрессий степного пояса (на примере р-на Криворожья), в пределах каждого горизонта по преимущественному хим. составу разделяется на 3 основных типа: 1) железисто-алюминиевые ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$ 10,65—21,48%) в краевой зоне депрессии, где преобладают процессы выщелачивания, грунтовые воды гидрокарбонатно-кальциевого типа и повышенное содержание крупных песчаных фракций; 2) кремнекислые (SiO_2 60,59—70,05%) в переходной зоне, где преобладают сульфатно-натриевые грунтовые воды, увеличивается содержание SO_3 за счет гипса и глинистых фракций; 3) карбонатные (CaO 8,80—19,97%) в центральной зоне, генетически связаны с инфильтрацией поверхностных и грунтовых вод. Первопричиной накопления солей являются процессы континентального солеосаждения в условиях интенсивного испарения неглубоко залегающих грунтовых вод. Содержание MgO относительно постоянно для всех трех типов в каждом горизонте и колеблется в пределах 1,17—3,80%. Т. Ионас

67203. К геохимии майкопских отложений Центрального Предкавказья. Пряхина Ю. А., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 1, 132—134

Исследовались майкопские отложения Центрального Предкавказья, представленные глинами, песками, песчаниками, алевролитами, с карбонатными конкрециями сидеритового и кальцито-анкеритового состава. Поведение 13 исследуемых хим. элементов в 160 образцах (хим. и спектральные анализы) однообразное; отмечается возрастание абс. кол-в от песчаников к глинам. Определена мера подвижности в процессе диагенеза Fe, Mn и P для сидеритовых конкреций, составляющая соответственно: 7,0—7,7; 33,0—39,0 и 10,0—13,0 (максим. подвижность у Mn, миним. у Fe). Микроэлементы обладают малой подвижностью. Содержание в конкрециях и (в скобках) глинах для верхнего, среднего и нижнего майкопа соответственно ($n \cdot 10^{-3}$% на натуральную породу): Cu 2,0 (5,0); 2,0 (6,0); 1,4 (5,1); Cr 2,0 (10,0); 2,0 (10,0); 2,0 (10,0); Ni 2,0 (7,1); 1,9 (8,0); 3,0 (6,6); Co 0,2 (2,0); 0,2 (1,0); 0,5 (1,0); V 5,0 (14,0); 4,0 (20,0); 5,0 (14,0); Sr 3,0 (10,0); 4,0 (30,0); 20,0 (20,0); Be 0,0 (0,5): 0,0 (0,7); 0,0 (0,2); Mo 0,0 (1,0); 0,0 (0,4); 0,0 (0,1); Ga 1,0 (5,0); 1,0 (10,0); 0,0 (0,2). Горизонты «сажистых глин» показывают более повышенную конц-ию Ni, Co, Zn, Pb, Mn, пиритного Fe по сравнению с вмещающими породами (глинами). Содержание в глинах «сажистого горизонта» и вмещающих глинах соответственно (средние величины в % по данным спектрального и хим. анализов): Ni 0,0462; 0,0052; Co 0,0044; 0,0014; Zn 0,0820; 0,0001; Cu 0,0046; 0,0051; V 0,0106; 0,0162; Cr?; 0,0111; C(орг.) 0,950; 1,450; пиритное Fe 13,0; 1,310; Pb 0,0450; 0,0001; Mo 0,020; 0,0001. Повышенное содержание ряда микроэлементов в «сажистых глинах» объясняется образованием труднорастворимых сульфидов при наличии резко восстановительной среды. Зависимости между содержаниями C(орг.) и микроэлементами не наблюдается. В. Завьялов

67204. Гигантские шаровые стяжения кальцита в буром угле Гейзельталя. Гальвиц, Крумбигель (Riesenkalzitsphärite in der Braunkohle des Geiseltales. Vorläufige Mitt. Gallwitz Hans, Krumbiegel Günter), Neues Jahrb. Geol. und Paläontol. Abhandl., 1957, **105,** № 1, 71—78 (нем.)

Стяжения размером 1—1,7 *м* найдены в карьере Мюхельн в Гейзельтале, в одном стратиграфич. горизонте (возраст углей не указан). Они состоят из кальцита с небольшой примесью доломита. По данным 19 хим. анализов среднее содержание (в %): $CaCO_3$ 90 (88,2—91,4), $MgCO_3$ 2 (1,46—2,49). Стяжения имеют радиально-лучистое строение с ядром, состоящим из микросферитов, между которыми заключен аморфный уголь. Ядра микросферитов состоят из криптокристаллич. кальцита, обогащенного углистым в-вом (10,07%). Стяжения образовались в условиях сильно разб. известковых р-ров, питаясь за счет р-ров соседних участков, вследствие чего место находки шаров окружено слоями, бедными известью. В. Юдина

67205. Известковые накопления (каличе) в пустынях Мексики. Сидоренко А. В., Изв. АН СССР. Сер. геогр., 1958, № 1, 61—70

Изучались образования типа известковых кор (каличе) на зап. окраине сев. нагорья Мексики. Каличе фиксирует древние поверхности осадконакопления; их образование закончилось до начала современного этапа эрозии. Верхняя часть горизонта каличе (1,0—1,5 *м*) превращена в плотный известняк, где $CaCO_3$ полностью метасоматически замещает песчано-глинистую массу. Нижняя часть представлена рыхлыми, мучнистыми формами выделений $CaCO_3$ с большим кол-вом обломков минералов и горных пород. Общий хим. состав по трем анализам (в %): CaO 46,16—53,36, MgO 0,92—0,49, MnO следы — 0,01, BaO 0,05—0,1, FeO 0,20—0,63, Fe_2O_3 0,09—0,43, Al_2O_3 0,42—2,48, K_2O 0,14—0,64, Na_2O 0,16—0,36, SiO_2 2,94—11,94, TiO_2 0,04—0,12, CO_2 35,48—41,68, H_2O 0,20—0,68, спектральный анализ в семи образцах дополнительно открыл:

слабые линии: (выше средних Sr, ничтожные следы — слабые Li и Cu, до очень слабых Zr, до следов Pb, Ga и Cr, до ничтожных следов Be, Ni и Rb. Получены термич. кривые. Автор отмечает, что происхождение известковых кор Мексики связано преимущественно с процессами солончакования (капиллярный подъем р-ров и внутрипородное испарение). Указывается на необходимость выделения нового типа известняков континентального происхождения, образовавшихся в рыхлых породах путем отложения из гидрокарбонатных грунтовых вод с последующей перекристаллизацией и частичным метасоматозом. В. Завьялов

67206. **«Фуллерова земля» из Драй-Бранч (Джорджия) — монтмориллониткристобалитовая глина. Бриндли** (Fuller's earth from near Dry Branch, Georgia, a montmorillonite-cristobalite clay. Brindley G. W.), Clay Minerals Bull., 1957, **3**, № 18, 167—169 (англ.)

На основании рентгеноструктурного анализа установлено, что данная порода содержит значительные кол-ва монтмориллонита и кристобалита и микроколичества других минералов. По данным анализа с помощью электронного микроскопа монтмориллонит находится в форме пластинок, а кристобалит — в глобулярной форме. Г. Хмельницкий

67207. **Некоторые новые данные по тяжелым реликтовым минералам из четвертичных отложений Борисовой горы (Витебская область). Жукоборский Ф. Я., Лупинович Ю. И., Макаревич В. Н.**, Весцi АН БССР. Сер. фiз.-тэхн. н., Изв. АН БССР, Сер. физ.-техн. н., 1957, № 4, 153—158

67208. **Месторождение кварцевого песка около Вранс недалеко от Биограда (Далмация). Толич** (Ležište kremenog pijeska kod Vrane nedaleko Biograda na moru (Dalmacija). Tolić Ljubomir), Kemija u industriji, 1957, **6**, № 4, 2—3 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Линза песка залегает в закарстованных известняках. Песок в основном кварцевый; в небольших кол-вах встречаются мусковит и апатит. Хим. состав валовой пробы и фракции 0,004—0,04 *мм* (соответственно, в %): SiO_2 93,34; 94,20; Fe_2O_3 0,98; 0,84; Al_2O_3 3,00; 2,57; CaO 0,34; 0,24; MgO 0,18; 0,10; MnO следы; следы; $H_2O^{-110°}$ 0,51; 0,33; $H_2O^{+110°}$ 1,14; 1,20; сумма 99,49; 99,48. Г. Воробьев

67209. **К идентификации флёца нижней группы Отвейлер (Стефан А) в районе копей Энсдорф-Дюамель и Энсдорф-Грисборн (Саарский карбон). Гутхёрль** (Zur Identifizierung der Flöze der Unteren Ottweiler Gruppe (Stefan A) im Beriech der Gruben Ensdorf-Duhamel und Ensdorf-Griesborn (Saarkarbon). Güthörl Paul), Glückauf, 1957, **93**, № 33—34, 1034—1040 (нем.)

В процессе геолого-стратиграфич. исследований определен хим. состав 12 проб. аргиллитовых пород. На основании полученных данных сделан вывод о возможности идентификации флёцов. Р. Хмельницкий

67210. **Первое сообщение о мондмилхе. Сообщение о двух химических анализах. Бернаскони** (1-ère contribution à l'étude du Mondmilch. Rapport de deux analyses chimiques. Bernasconi Reno), Stalactite, 1957, **7**, № 3, 148—155 (франц.; рез. нем., итал.)

Произведены анализы двух образцов пещерных выделений углекислого кальция, относимых к мондмилху, из Мотье (кантон Нёшатель) и Тремона (кантон Тессин). Результаты хим. анализов (в %) соответственно: $CaCO_3$ 55,40; 87,06; $MgCO_3$ 1,39; 2,41; SiO_2 6,82; 1,93; Fe_2O_3 1,20, 0,00; органич. в-в 3,21; 0,53; воды 31,93; 8,05. М. Яншина

67211. **Месторождение гипса в Народной Республике Македонии. Толич** (Ležišta sadre i NR Makedoniji. Tolić Ljudomir), Kemija u industriji, 1957, **6**, № 4, 8—11 (сербо-хорв.; рез. нем.)

В районе Косовраста обнаружено месторождение гипса высокого качества с общими запасами 66 млн. *т*. Гипсоносная толща с алебастром и линзами кристаллич. гипса лежит на глинистых породах пермо-карбона. Приведены карты, геологич. разрезы и данные хим. анализов. Г. Воробьев

67212. **О новой разновидности гидрослюды из аргиллитов байоса юго-восточного Кавказа. Халифа-заде Ч. М.**, Мэ'рузэлэр. АзэрбССР элмлэр Акад., Докл. АН АзербССР, 1957, **13**, № 6, 647—653 (рез. азерб.)

В р-не сел. Гюлех обнаружена новая разновидность гидрослюды, названная гюлехитом. Хим. состав (в %): SiO_2 31,14, Al_2O_3 14,50, Fe_2O_3 29,88, FeO 3,52, MgO 4,00, CaO нет, K_2O 3,71, Na_2O 0,15, H_2O^+ 8,07, H_2O^- 3,31, сумма 98,28. Кристаллохим. ф-ла $[K_{0,38}Na_{0,028}(H_3O)_{0,63}] \cdot (Mg_{0,46}Fe_{0,23}^{2+}Fe_{1,45}^{3+})_{2,14}(OH)_2[Fe_{0,29}^{3+}Al_{1,31}Si_{2,4}O_{10}] \cdot 0,7H_2O$. Оптич. свойства: n_g 1,552, n_p 1,543, $n_g - n_p$ 0,009, удлинение положительное. Эндотермич. эффекты 130, 390, 560°. Приведены результаты рентгенометрич. исследований. Т. Ионас

67213. **Боксит из Пилишсанто. Яшко** (A pilisszántói bauxit. Jaskó Sándor), Magyar àllami földt. int. évk., Budapest, 1957, **46**, № 3, 489—494 (венг.; рез. нем., русск.)

Около г. Будапешта между триасовыми и эоценовыми отложениями прослеживается красная бокситовая глина с гальками триасового известняка и доломита. Новая промышленная залежь, обнаруженная к северу от сел. Пилишсанто, имеет следующий хим. состав (по двум средним пробам, в %): Al_2O_3 55,20, 54,00; SiO_2 1,86, 2,10; Fe_2O_3 25,30, 28,10; TiO_2 3,20, 3,10; п. п. п. 12,00, 11,30; CaO 0,30, 0,18; MgO 0,15, 0,20; P_2O_5 0,76, 0,62; MnO_2 сл., сл.; SO_4 0,92, 0,09; Cr_2O_3 0,13, 0,15; V_2O_5 0,06, 0,08. Г. Воробьев

67214. **Выделение глинистых минералов из карбонатных пород. Рай, Голт, Додд** (The separation of clay minerals from carbonate rocks. Ray Satyabrata, Gault H. R., Dodd Charles G.), Amer. Mineralogist, 1957, **42**, № 9-10, 681—686 (англ.)

67215. **Новое в исследованиях минералов глин. Суиндейл** (Some recent advaces in clay minerals research. Swindale L. D.), J. N. Z. Inst. Chem., 1957, 21, № 5, 128—138 (англ.)

Обзор. Библ. 19 назв. Ю. Балашов

67216. **Монтмориллонитовые глины из отложений угленосного горизонта нижнего карбона Татарии. Горбунова Л. И., Шабаева Е. А.**, Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 3, 631—633

Приведены дифференциальные термич. кривые, кривые обезвоживания и порошковые рентгенограммы образцов глин из Альметьевской скважины. Породообразующим минералом глин является монтмориллонит (или бейделлит) с примесью гидрослюды. Хим. состав фракций $< 0,0002$ *мм* (в %): SiO_2 55,96, TiO_2 0,68, Al_2O_3 18,36, Fe_2O_3 3,71, FeO 1,17, MnO 0,004, CaO 0,91, MgO 2,99, K_2O 2,50, Na_2O 0,13, п. п. п. 13,84, сумма 100,25, H_2O 4,99. Т. Ионас

67217. **Глинистые минералы в отложениях келловейского возраста Саратской опорной скважины. Котельников Д. Д., Радюшкина Т. Т., Дмитриева Л. Я.**, Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 3, 637—640

По составу глинистых минералов келловейская толща разделяется на 2 пачки, нижнюю — каолинитовую с незначительной примесью гидрослюд, и верхнюю — преимущественно гидрослюдистую с примесью

каолинита и бейделлита. Приведены результаты петрографич., кристаллооптич. и рентгоноструктурных исследований. Т. Ионас

67218. **Петрографические типы антрацитовых углей среднего карбона Донбасса. Штеренберг Л. Е.,** Докл. АН СССР, 1957, 114, № 3, 641—644

Все антрациты петрографически подразделяются на 2 группы: гумусовые и сапропелевые,— резко отличающиеся по характеру исходного растительного материала. Проведенный хим. анализ показал, что у сапропелевых углей несколько повышенный выход летучих в-в и пониженное содержание С по сравнению с гумусовыми углями той же степени метаморфизма. Т. Ионас

67219. **О циклах седиментации в угленосных толщах. Логвиненко Н. В.,** Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1957, 93, Зап. геол. фак., 14, 9—24

67220. **Роль гумуса при геохимическом обогащении ураном углей и других биолитов. Салаи** (The rôle of humus in the geochemical enrichment of u in coal and other bioliths. Szalay A.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1957, 8, № 1—2, 25—35 (англ., рез. русск.)

Урановые месторождения Венгрии обычно обнаруживаются вблизи гранитных интрузий. Содержание U в подземных и поверхностных водах страны $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$ *г/л*, в ураноносных районах оно повышается до $5 \cdot 10^{-5}$ *г/л*. Была сделана попытка изучить характер обогащения углей U. Он хорошо адсорбируется малоуглефицированными растительными остатками (торфом, лигнитом), которые содержат гумусовые соединения. Насыщение торфа U из разб. р-ра происходит за несколько секунд (1 *м-экв* на 1 *г* торфа). Фактор обогащения гумусовых в-в 10 000. Такая большая величина, очевидно, обусловлена высоким ат. весом и высокой валентностью U. В ходе насыщения гумусовых в-в U р-р становится кислее, что говорит о вытеснении H^+ гумусовых соединений U. U вытесняется H^+ при рН 1—3 и катионами высокой валентности и высокого веса (Th^{4+}, La^{3+} и др.). По величине адсорбционного фактора обогащения получается следующий ряд: $Ag^+ < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Ba^{2+} < Pb^{2+} < UO_2^{2+} < Fe^{3+} < Th^{4+}$. Г. Волков

67221. **Нефтеносность терригенных отложений нижнего карбона юго-востока ТАССР. Никулин А. В.,** Уч. зап. Казанск. ун-та, 1957, 117, № 9, 293—296

67222. **Химическая характеристика природных газов. Нарижная В. Е.,** Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1957, вып. 110, 464—493

Исследовались свободные и попутные газы, отбираемые из устья скважин и из газоотводов после трапных установок: газы затрубного пространства скважин с насосной эксплуатацией, растворенные, извлеченные из воды, контактирующей с нефтяными пластами, и газы, полученные разгазированием глубинных проб нефти. Аналитич. материал датируется 1945—1954 гг. Свойства газов главным образом палеогеновых отложений подчиняются некоторым общим закономерностям, справедливым для большинства пластов в различных месторождениях. Эти свойства находятся также в связи со специфич. условиями данной площади (гидрогеологич. характеристикой структуры, относительными размерами нефтяных и газовых залежей, степенью выработанности залежи и т. д.), которые иногда могут нарушить общую закономерность. Глубинные факторы (возрастание т-ры и давления) обусловливают тенденцию к уменьшению содержания в газах неуглеводородных компонентов. Эта тенденция не отмечается для газов меловых отложений. Величина содержания кислых компонентов изменяется при переходе от одной площади к другой в пределах одного и того же пласта иногда в 1000 раз, при этом наблюдается прямая зависимость между содержанием обоих кислых компонентов. В пределах одного месторождения увеличение содержания кислых газов имеет место в приконтурных скважинах, а также в пластах и участках, где обнаружен наибольший контакт углеводородного скопления с контурными водами. Содержание N_2 в газах палеогеновых отложений составляет 2—5%, а на малых глубинах возрастает до 15% обратно пропорционально H_2S и CO_2. Эти закономерности обычно применимы и для газов меловых отложений, в которых кол-во N_2 в ряде горизонтов повышено по сравнению с палеогеновыми газами. Р. Хмельницкий

67223. **Содержание металлов в почвах различного типа. Глазовская М. А.** В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 165—174

Содержание металлов в почвах (П) зависит от состава исходных почвообразующих пород и от физико-геохим. условий почвообразования. Степень обогащения П в этой зависимости ярко проявляется на ранних стадиях почвообразования (в первичных П горных склонов для Cu, Co, Ni, Mn, Zn). Для мелкозернистых фракций некоторых типов отмечается 5—10-кратное обогащение Cu, Co, Ni, Zn и Mn. В областях со слаборазвитым почвенным покровом распределение металлов в вертикальном разрезе постоянно и не отличается по конц-иям от материнских пород. Ряд элементов, поглощаемых растениями (Pb, Li, Zn, Mn, Cu), накапливается в верхних богатых органич. в-вом горизонтах. Для торфяно-болотистых П характерно значительное обеднение по сравнению с материнскими породами Cu. Некоторые металлы (Fe, Co, Ni, Cr, Zn) накапливаются в иллювиальном горизонте. В результате во многих П обнаруживаются 2 горизонта аккумуляции — верхний и иллювиальный. Для некоторых П (подзолисто-глеевых, лугово-черноземных) характерно накопление ряда металлов (Cu и др.) близ уровня грунтовых вод. В солончаковых П горизонт аккумуляции совпадает с горизонтом максим. засоления. Г. Волков

67224. **Сера в почвах. I. Определение легко растворимых сульфатов в почве. II. Определение общего содержания серы в почве. Литл** (Sulphur in soils. I. Determination of readily soluble sulphates in soil. II. Determination of the total sulphur content of soil. Little R. C.), J. Sci. Food. and Agric., 1953, 4, № 7, 336—345; 1957, 8, № 5, 271—273 (англ.)

I. Предложен хим. метод определения сульфатов в почвах, богатых органич. в-вом и с высокой сульфатной составляющей. Т. Ионас

II. Описана методика, по которой сера при нагревании с железным восстановителем превращается в H_2S, определяемый титрованием. Ошибка $\pm 2{,}5\%$ относительных. Методика проверена на анализе индивидуальных серусодержащих соединений и образцов почв с добавленным кол-вом сернистых соединений. Содержание серы в шести образцах шотландских почв лежит в пределах 0,06—0,14% (на воздушно-сухой образец). Р. Хмельницкий

67225. **Адсорбция кальциевого и сульфатного ионов в процессе содообразования в природе. Дуров С. А., Перова Н. И.,** Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 8, 1970—1971

Предложена коллоиднохим. теория образования содовых вод, в основе которой лежит процесс поглощения ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} из воды при её прохождении в породах через свежеобразованные окислы железа и другие адсорбенты, образующиеся в процессе выветривания горных пород. Лабор. опытами показано, что при окислении Fe в р-ре Na_2SO_4 образующиеся окислы Fe поглощают ионы SO_4^{2-}. Поглощение ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} проверялось на 0,01 н. р-рах Na_2SO_4 и $CaCl_2$

с радиоактивными индикаторами S^{35} и Ca^{45}. Свежеприготовленные гели поглощали Ca и SO_4 в большей степени. Ч. Кроль

67226. **Геология и ресурсы подземных вод Гошен-Каунти, штат Вайоминг. Химический состав подземных вод. Рапп, Вишер, Литлтон, Дьюрум** (Geology and groundwater resources of Goshen County Wyoming. Chemical quality of the ground water. Rapp J. R., Visher F. N., Littleton R. T., Durum W. H. Geol. Surv. Water — Supply Paper, 1957, № 1377, vi, 145 pp., ill., maps) (англ.)

67227. **О нефтяных водах в Степном Крыму. Альбов** (Про нафтові води в Степовому Криму. Альбов С. В.), Геологічний ж., 1957, **17**, № 4, 79—81 (укр.)

В Крыму выделяется ряд геол. структур, определяющих гидрогеол. условия. Альминско-Сакская впадина прорезана глубокими долинами рек, в южн. и ю.-з. крыльях доступна обильному поступлению атмосферных осадков (500—650 *мм* в год), речных и алювиальных вод. Условия промывания не благоприятствуют накоплению нефти. На больших глубинах возможны минер. воды, что и встречено возле курорта Сак (соляно-щел. с минерализацией 1,9 *г/л* и т-рой 38,5°). В верхних горизонтах много пресных вод. Индольская впадина, наоборот, глубоко залегает, слагающие ее породы (мезозойские, третичные, четвертичные) — большой мощности. Промывание структуры затруднено, так как кровля и области питания на крыльях сложены мощными отложениями глин и песчано-глинистых пород. Кол-во осадков в области питания невелико, глубоких речных долин нет. Дебит скважин незначительный. Вследствие закрытости структуры и застойного режима в водоносных горизонтах есть сероводородные, метановые и смешанного газового состава соляно-щел. воды, содержащие J, Br, B, NH_4, нафтеновые к-ты, похожие на подземные воды нефтяных месторождений Керченского полуострова. Структура благоприятствует образованию и сохранению нефти. В Тарханкутском поднятии развиты термальные, соленые, слаборадиоактивные воды, с т-рой 50—58°, в неогеновых и палеогеновых отложениях воды пресные. Северное Присивашье характеризуется пресными и солеными артезианскими водами, местами с запахом H_2S; нефти и горючих газов не найдено. А. Малахов

67228. **Гидрохимическая характеристика грунтовых вод аллювиальных отложений в районе Канева. Закревский, Файбишенко** (Гідрохімічна характеристика грунтових вод алювіальних відкладів в районі Канева. Закревський Д. В., Файбишенко І. Я.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1957, 16, № 14, 209—212 (укр.; рез. русск.)

В аллювиальных недислоцированных отложениях р-на Канева можно выделить 2 водоносных горизонта: 1) горизонт грунтовых вод аллювия Днепра; 2) горизонт грунтовых вод аллювия оврагов (пролювия). 1-й водоносный горизонт распространен повсеместно между Днепром и его высоким крутым берегом, 2-й — в нижних частях оврагов и приурочен главным образом к отложениям конусов выноса. Величина минерализации вод аллювиальных отложений Днепра колеблется в пределах 640—716 *мг/л*, величина минерализации вод пролювия — больше 1 *г/л* (1200 и даже 1700 *мг/л*). Общая жесткость вод 1-го горизонта 6—9 *мг/экв*; 2-го — 11—22 *мг/экв*. Сопоставление данных хим. анализов атмосферных осадков, поверхностных вод Днепра, родниковых вод палеогена и сеномана, с одной стороны, и данных хим. анализов грунтовых вод аллювиальных и пролювиальных отложений, с другой, показывает, что общая минерализация увеличивается в направлении: атмосферные осадки — воды Днепра — воды палеогена — воды сеномана — воды аллювия Днепра и воды пролювия (аллювия оврагов). Однако подобной закономерности в увеличении отдельных компонентов, составляющих плотный остаток, не наблюдается. Так, кол-во щелочей в атмосферных водах больше, чем в водах Днепра (2,53 и 1,6 *мг/л*), а кол-во Cl^- в атмосферных осадках, водах Днепра и даже в некоторых пробах вод сеномана почти одно и то же (3,47, 3,48, 4,1 *мг/л*); но кол-во их значительно увеличивается в водах горизонтов аллювия Днепра (до 50 *мг/л* щелочей, 35 *мг/л* Cl^-) и особенно в водах аллювия оврагов (до 94 *мг/л* щелочей, 154 *мг/л* Cl^-). Это говорит о том, что щелочи в воды аллювия не могут приноситься водами Днепра, а такие соли, как хлорид натрия и хлорид калия, в водах аллювия образуются в результате физ.-хим. процессов, присущих аллювиальным отложениям. Подобное сопоставление других компонентов плотных остатков разных вод показывает, что солевой состав вод двух выделенных нами горизонтов формируется главным образом в результате физ.-хим. процессов, происходящих в аллювиальных отложениях Днепра и оврагов, а также в результате водообмена между грунтовыми водами, с одной стороны, и атмосферными осадками, родниковыми и поверхностными водами Днепра, с другой. Резюме авторов

67229. **К вопросу о геохимии минеральных вод северной и северо-западной части Прешовского края. Зыка, Юранек** (Příspěvek ke geochemii minerálních vod severní a severozápadní části Prešovského kraje. Zýka V., Juránek J.), Sbírka prací výzkumn. úst., 1956, **E**, № 17—21, 81—117 (чешск.; рез. русск., нем.)

На основании данных гидрогеохим. разведки выделены следующие главные зоны минер. вод: 1) натрий-бикарбонатный тип, приуроченный к флишевой полосе и подгальскому флишу; 2) кальций-бикарбонатный тип низкой минерализации, приуроченный к породам различного геологич. возраста и петрографич. состава; 3) кальций-бикарбонатный тип высокой минерализации, приуроченный к подгальскому флишу, и 4) натрий-хлоридный тип, приуроченный к пониженным частям третичных осадков. Приведены хим. анализы. Обсужден вопрос генезиса этих вод и возможность использования гидрохим. картирования для поисков залежей нефти и полезных ископаемых. Р. Хмельницкий

67230. **Пластовые воды промысловых и разведочных площадей [в Фергане]. Симаков С. Н., Клейнберг В. Г.,** Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1957, вып. 110, 494—555

Ферганский артезианский бассейн представляет в основном синклинальную структуру, причем отложения мезозойского и третичного возраста обнаружены по периферии и глубоко погружены в центре. Исследования проведены в южной части в нескольких антиклинальных структурах, осложняющих основную структуру. Приведенные табличные данные позволяют предположить, что наиболее распространенными являются воды $CaCl_2$-типа (I), минерализация (M) (*мг/экв* на 100 *г*) 71,94—695,98; гидрокарбонатнонатриевые воды (II) распространены гораздо реже, M 3,34—22,46, сульфатнонатриевые (III) воды, M 5,08—22,69. Установлена зависимость характера воды от глубины залегания, причем основная масса вод III типа расположена на глубинах до 800 *м*, ниже — I и II типов. Воды третичных отложений отнесены к трем группам: слабоминерализованные, встречены все три типа, M 4,1—79, CO_4^{2-} (%-экв) 0,04—38,05; среднеминерализованные I и MgCl-типа, M 88,47—300,23, SO_4^{2-} 0,52—2,85; сильноминерализованные типа I M 370,27—756,98, SO_4^{2-} 0,0—1,25. В распределении

вод играет роль гидрогеологич. раскрытость структур и расстояние от области питания. Авторы высказывают предположение, что воды мела и палеогена находятся в состоянии застоя, а Ферганская депрессия является бессточной котловиной. Проведенные определения NH_4 и J (*мг/л*) в водах мела показали соответственно: от следов до 60,6 и 0,54—12,13. Пластовые воды неогена содержат J 10,5—44,7, Br 3,5—63,5, NH_3 3,78—5,04. Показано на примере некоторых нефтепромыслов, что наиболее легкие нефти связаны с водами средней М, $SO_4^{2-} \approx 0,04\%$-экв и Na : Cl = 0,68; наиболее тяжелая нефть связана с водами повышенной М (425,0) и практически бессульфатными, Na/Cl ≈ 0,85. Для всего нефтеносного бассейна характерно широкое развитие процессов дисульфирования.

Л. Флерова

67231. **Окислительно-восстановительные процессы и газовый состав тбилисских терм. Мзареулишвили М. В.,** Сообщ. АН ГрузССР, 1957, 18, № 6, 687—695

Анализировались газы семи буровых скважин, 5 из которых находятся на бальнеологич. участке (БУ). Спонтанные газы на БУ (тип воды хлоридно-гидрокарбонатно-натриевый и сульфатно-хлоридно-натриевый) почти нацело состоят из CH_4 (40,57—59,53%) и N_2 + инертный газ (40,42—59,43%); кол-во H_2S незначительно. В составе газов глубоких буровых скважин (тип воды хлоридно-натриево-кальциевый) преобладает CH_4: 80,7—96,4%; кол-во N_2 3,6—19,3%. Большое кол-во N_2 на БУ объясняется гидрогеологич. раскрытостью участка. Анализы растворенных газов в скважинах (в %): CH_4 39,1—49,61; N_2 46,94—59,36; H_2S 0,4—10,15. Изучение инертных газов показало, что кол-во Ar достигает 0,2481—1,0320%, He 0,0042—0,0062%. Измерение E_h (*мв*) в тбилисских сульфидных водах показало, что воды, не содержащие H_2S, характеризуются положительным потенциалом; воды, содержащие H_2S, имеют отрицательный E_h (от —62 до —166 *мв*).

Л. Флерова

67232. **Формы железа в современных осадках Охотского моря. Бродская Н. Г., Мартова Т. Г.,** Докл. АН СССР, 1957, 114, № 1, 165—168

Приведены данные анализа форм Fe (Fe валовое, Fe пиритное, Fe^{2+} растворимое, Fe обломочное, Fe^{3+} растворимое) и данные по содержанию органич. С в донных осадках, взятых с глубин 166—1437 *м* на восточном побережье южной части Сахалина в заливе Минапуца. Определение форм Fe велось по методу Страхова — Залманзон (РЖХим, 1955, 37101). Валовое содержание Fe (2,2—3,5%) повышается с глубиной, максим. содержание пиритного Fe 0,46. Содержание обломочного Fe повышается с увеличением глинистой фракции в осадке, напр. на глубине 1437 *м* оно составляет 56% от общего кол-ва Fe. Растворимое Fe^{2+} составляет 50—60% от суммы валового Fe, но в песчаных прибрежных осадках преобладает растворимое Fe^{3+}. Содержание органич. С (по Кнопу) 0,6—2,0%. Отношение органич. С, пошедшего на восстановление Fe, к исходному органич. С больше в песках (40—59%), чем в глинистых илах (30—33), та же закономерность отмечается и в древних отложениях. Сопоставляя данные, авторы приходят к выводу, что в современных осадках Охотского моря процесс образования диагенетич. форм Fe (в частности, пирита) не закончился. Преобладание обломочного Fe в современных осадках по сравнению с третичными указывает на незаконченность процесса перехода Fe в его растворимую форму.

О. Шишкина

67233. **Изменения солености и температуры в поверхностных водах Аравийского моря у побережья штатов Бомбей и Саураштра. Джаяраман, Гогате** (Salinity and temperature variations in the surface waters of the Arabian Sea off the Bombay and Saurashtra coats. Jayaraman R., Gogate S. S.), Proc. Indian. Acad. Sci., 1957, **B45,** № 4, 151—164 (англ.)

Сезонные изменения т-ры и солености связаны с двумя преобладающими муссонами, юго-западным и северо-восточным. Воды севернее 20° северной широты имеют более высокую соленость и низкую т-ру, чем воды южнее этой широты. Изменения солености и т-ры обеспечивают возможность сезонного (декабрь — февраль) подъема прибрежных вод между 20° и 21° и до некоторой степени 22° северной широты. Перемешивание, видимо, в большой степени определяет продуктивность этих вод.

О. Шишкина

67234. **Геохимическое изучение кислых вод. I. Состав воды рек подножья горы Яцу-га-такэ. II. Воды верхнего течения р. Юкава у подножья горы Яцу-га-такэ. Ханья, Сугимура** (Hanya Takahisa, Sugimura Yukio), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1307—1316 (японск.)

I. Для Японии характерно существование рек с довольно низким pH, которые связаны с вулканами и горячими источниками. Исследованы условия существования кислых вод и их влияние на окружающую среду в районе подножья горы Яцу-га-такэ. Кислый состав воды обнаружен только в р. Юкава (pH 5,8) — притоке р. Тикума; остальные реки имеют нейтр. состав. Содержание SO_4^{2-} максимально в р. Юкава (1,2 *мг-экв/л*); щелочность в большинстве рек данного района ~0,11—1,22. Хим. состав (в *мг-экв/л*): Ca + Mg 0,64, SO_4 0,74, Cl 0,20; SiO_2 0,38 ммоля. Между содержанием SO_4^{2-} и кислотностью воды в нижнем течении р. Юкава существует тесная зависимость при изменении по сезонам. В р. Тикума щелочность летом возрастает. Влияние р. Юкава на состав воды р. Тикума очень невелико.

II. Исследованы сезонные изменения хим. состава и зависимость между отдельными хим. компонентами в 29 пунктах верхнего течения р. Юкава, являющейся основным источником кислых вод в районе горы Яцу-га-такэ. pH 2,3—7,2; щелочность 0,12—12,90; максим. содержание (в *мг-экв/л*): Ca^{2+} 10,49, Mg^{2+} 5,76, SO_4 32,4, Cl 0,49, Fe + Al 9,0, Fe^{2+} 0,23, Σ Fe 0,62; SiO_2 1,67 ммоля. При pH ~ 3,0 кислотность составляла 2—3, при pH 2,3—4 10 *мг-экв/л*. С увеличением кислотности увеличивается содержание ионов серной к-ты. Соотношение ионов $Ca^{2+} > Mg^{2+}$; конц-ия SiO_2 1,8—5,4 ммоля — больше, чем в обычных реках. На основании данных анализа предположены источники поступления кислых вод в р. Юкава.

Л. Левин

67235. **Минеральные озера Западной Сибири — мощная база для развития химической промышленности. Горбанев А. И., Никольская Ю. П.,** Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 12, 68—77

Рекомендуется схема комплексной переработки рапы озера Кучук на строящемся заводе безводн. сульфата по схеме, предложенной лабораторией Западно-Сибирского филиала АН СССР, с бассейновым получением тенардита и поваренной соли в естественных условиях, а затем М и В из маточных рассолов. Возможно получение тенардита на оз. Б. Ажбулат, при условии зарегулирования р. Бурлы, а также получение мирабилита и тенардита на ряде мелких сульфатных озер. Природная сода в естественных промышленных месторождениях встречается в СССР только в ряде озер Кулундинской степи, напр., в Михайловской группе озер, поваренная соль в значительных кол-вах находится во многих озерах Кулунды. Наиболее крупное месторождение — оз. Бурлинское, дающее в год 300 тыс. *т* пищевой соли. В рассолах некоторых озер содержится много Mg^{2+}, напр. в Бурлинском озере (1,42% Mg к весу рассола).

В этих же озерах много Br. Озера левого Прииртышья меньше изучены. Возможна добыча поваренной соли в оз. Калкаман (12 *км²*), Жамантуз (7 *км²*), Тайганур и др. В Хакассии нет озер с сильно минерализованными водами. Их запасы мирабилита имеют некоторое значение для местной пром-сти. В Северо-Тунгайской долине имеются озера с отложениями мирабилита, напр. оз. Карасар (200 *га*) с пластом мирабилита мощностью 1,5—2,0 *м*. А. Малахов

67236. **Физико-химическое исследование газов и воды Ейского лечебного источника. Карницкий В. А., Камышников И. Ф., Богомаз Н. К.,** Тр. Отчетн. научн. конференции (Ростовск.-н/Д. мед. ин-т) за 1956 г. Ростов-на-Дону, 1957, 823—827

Исследовались газы и вода скв. 5 и 6. Содержание и состав растворенных в натуральной воде газов меняется. Преобладают (в %): CH_4 80,5 (скв. 5) и 81,12 (скв. 6) и азот 18,06 и 17,19 (соответственно). Кислые газы (H_2S и CO_2) 0,91 и 1,05. Кипячение воды из скв. вызывает дополнительное выделение CO_2 вследствие распада HCO_3. Вода с запахом H_2S содержит 49,4 (скв. 5) и 37,4 *мг/л* H_2S (скв. 6); pH 7,40 и 7,93; уд. в. 1,0051 и 1,0044 соответственно. Сухой остаток 6,25 и 5,62 *г/л*. По ионному составу вода хлоридно-натриевая (87 и 74 экв.%). А. Малахов

67237. **Химическое исследование океана LIV—LV. Химическое исследование осадков шельфа. 10. О химическом составе осадков шельфа вдоль морского побережья района Хиросима. 11. О химическом составе осадков шельфа вдоль морского побережья районов Аомори и Ивате. Исибаси, Уэда** (Chemical studies on the ocean. LIV—LV. Chemical studies of the shallow-water deposits. 10. On the chemical constituents of the shallow-water deposits along the sea-coast of Hiroshima prefecture. 11. On the chemical constituents of the shallow-water deposits along the sea-coasts of Aomori and Iwate prefectures. Ishibashi Masayoshi, Ueda Shunzo), Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1956, **34**, № 3, 132—136; 137—141 (англ.)

LIV. Приведены результаты исследования девяти проб осадков шельфа района Хиросима, из них 4 пробы песка и 5 ила. Пробы песка богаты SiO_2, а содержание Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO и т. д. низкое. Отмечено высокое содержание K_2O 3,70—5,05%. Для илов характерна обратная картина: низкое содержание SiO_2 и высокое Fe_2O_3 и других компонентов. В пробе № 27, представляющей собой наиболее чистый ил, содержание SiO_2 минимально 56,20%, а остальных компонентов максимально Fe_2O_3 6,07, Al_2O_3 18,31, CaO 1,34, MgO 1,83, P_2O_5 0,14. Содержание K_2O в илах колеблется от 2,43 до 3,25, среднее 2,84, что выше, чем в илах Кореи (2,31%) и района Аичи (2,18%). Высокое содержание K_2O связано с тем, что источником, питающим осадки, являются гранитные породы, вероятно, богатые калием.

LV. Проведенные анализы 11 проб осадков, из которых 10 представляют собой черноватый песок и одна песчанистый ил, показали разный хим. состав песка этого района. Для песков наиболее характерно низкое содержание SiO_2 и K_2O и высокое Fe_2O_3, CaO и MgO, так в пробе 43 содержание MgO ~ 10%. Отмечено сравнительное обогащение осадков TiO_2 (0,49%) и MnO (0,12%). Наблюдаемой ранее обратной зависимости между содержанием SiO_2 и Al_2O_3 в осадках этого района не наблюдается, так, напр., в пробах 40 и 43 при низком содержании SiO_2 наблюдалось и низкое содержание Al_2O_3. В пробах исследованного района содержание K_2O в целом низкое 0,44—2,73%, в большинстве проб ~ 1%, среднее 1,18%, что ниже, чем в осадках районов Кореи (2,34%), Исикава и Тояма (2,65%) и Аичи (2,18%). Сообщение LIII см. РЖХим, 1958, 57094. О. Шишкина

67238. **К биогеохимии изверженного детритуса. Эль-Вардани** (On the biogeochemistry of igneous detritus. El Wardani Sayed A.), Deep Sea Res., 1957, **4**, № 3, 219—200 (англ.)

Приведены результаты изучения минералогич. состава твердой фазы организмов и глубинных вод центральных частей Тихого океана. В большом кол-ве в них обнаружены зерна кварца, в меньшем — полевого шпата, единичные находки авгита, роговой обманки и других темных минералов. В планктоне, собранном в районе Аляски, найдено вулканич. стекло. Г. Волков

67239. **Радиоактивность донных отложений в районе города Висакхапатнам. Састри, Махадеван** (Radioactivity of sea-floor sediments off Visakhapatnam. Sastry A. V. R., Mahadevan C.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 10, B429-B431 (англ.)

В районе Бенгальского залива проведены исследования радиоактивности (*R*) осадков морского дна и связи ее с содержанием карбонатов. Отобрано 30 проб на протяжении ~ 55,6 *км* от берега, глубина опробования до 30,5 *м*. Установлено, что при высоком содержании карбонатов уменьшается *R*, так как в присутствии карбонат-иона U переходит в р-р, образуя комплексный ион. Выделено 5 зон: 1) расстояние в *м* от берега (интервал) 0,0—3,7; глубина (в *м*) 0,0—6,6; содержание карбонатов (в %) 0,5—9,5; *R* (в 10^{-4} U на 1 *г* пробы) 14,04—15,88; 2) интервал 3,7—12,02; глубина 6,6—9,0; содержание карбонатов повышено (35,5—63,0); *R* 6,38—11,32; 3) интервал 12,02—30,53; глубина 9,0—16,0; содержание карбонатов 9,0—55,0; *R* 4,71—13,39; 4) интервал 30,53—44,0; глубина 16,0—30,5; содержание карбонатов достигает максимума 55—77,0 и затем снижается до 59,0; *R* в среднем 5,0. В 5-й зоне наблюдается уменьшение карбонатов до 6,5—9,0 и увеличение *R* до 12,21—14,87. Повышенное кол-во карбонатов во 2-й и 4-й зонах связано с благоприятными условиями накопления и сохранения $CaCO_3$. Л. Флерова

67240 К. **Геологическое строение и железные руды Криворожского бассейна. Ред. Белевцев Я. Н. М.,** Госгеолтехиздат, 1957, 280 стр., илл., 21 р. 15 к.

См. также: Физ.-хим. методы анализа минералов 67315. Состав и св-ва нефти 68713

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. И. Бусев*

67241. **О границах микрохимического объемного анализа. Ченсный** (Über die Grenzen der mikrochemischen Maßanalyse. Czensny Rudolf), Vom Wasser, 1955, 22, Weinheim, 1956, 243—246 (нем.)

67242. **Обсуждение понятия погрешности и ее определения в аналитической химии. Мишо** (Considérations sur la notion d'erreur et son estimation en chimie analytique. Michot A.), Mécanic, 1957, № 8 (франц.)

Наиболее точное определение величины погрешности результатов, обусловленной случайными ошибками (систематич. ошибки должны быть предвари-

тельно исключены) отдельных измерений однородных образцов или повторных измерений одного и того же образца при проведении хим. анализов дает статистич. метод. Первоначально считалось, что применение статистич. метода требует очень большое число измерений n, но работами Фишера (Fischer R. A. Les méthodes statistiques appliquées à la recherche scientifique. Paris, Presses Universitaires de France, 1947) и Снедекура (Snedecor. Statistical methods applied to experiments in agriculture and biology. Ames, Iowa, U.S.A., The Iowa State College Press, 1946) было показано, что метод может применяться и к $n \leqslant 30$. Однако истинное среднее квадратичное отклонение, имеющее наибольшее значение при статистич. обработке результатов наблюдений σ, которое получается при бесконечном n, заметно отличается от такового, вычисленного по небольшому n. На практике часто смешивают эти 2 величины σ, однако для получения верных результатов всегда следует пользоваться поправочным коэф. t, для нахождения которого имеются спец. таблицы, составленные Фишером и Ятсом (Fischer R. A., Yates F. Statistical tables. London, Olivier and Boyd, 1943). Статистич. метод позволяет решать весьма разнообразные, часто встречающиеся на практике задачи, как, напр.: 1) следует ли сохранять результаты анализа однородных образцов, которые сильно отклоняются от среднеарифметич. значения $\bar{x}$, для каких-либо последующих особых заключений или отбросить их; 2) с какого момента можно считать результаты достоверными при заданном значении вероятности P нахождения $\bar{x}$ в заданном интервале $\bar{x} \pm \sigma_m t$ (σ_m — воспроизводимость величины $\bar{x}$), если перед этим было отброшено m явно недостоверных анализов; 3) сколько надо выполнить анализов одного и того же образца для того, чтобы достичь заданного значения σ_m при заданном значении P; 4) можно ли считать аналитич. метод, в котором изменена одна из промежуточных операций, за новый, или он остается идентичным старому; 5) какой из титрометрич. методов точнее, если переход окраски индикатора различен при естественном и искусств. освещении и т. п. А. Горюнов

67243. Повышение чувствительности колориметрических методов неорганического анализа и цветных реакций. **Кузнецов В. И.**, Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1958, 8(11), 52—74

Рассмотрены пути повышения чувствительности различных цветных р-ций, а именно: а) каталитических, б) основанных на хромофорном действии элементов, в) основанных на принципе Гофмана — Резеншека, г) окислительно-восстановительных, д) основанных на комплексообразовании с окрашенными реагентами, е) цветных твердофазных р-ций. Указывается, что наиболее реальные перспективы отыскания новых высокочувствительных р-ций связаны с применением органич. реактивов. По мнению автора, наиболее перспективны р-ции, связанные с внутримолекулярной диссоциацией циклич. солей (р-ры типов а и д), и цветные твердофазные р-ции при условии применения спектрофотометра. В. Зеленцов

67244. Три- и тетрагетерополикислоты в колориметрическом анализе **Кокорин А. И.**, Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1958, 8(11), 88—99

Определена относительная (по сравнению друг с другом) окислительная способность полученных ранее в свободном состоянии (РЖХим, 1955, 34258; 34259; 51714; 1957, 26473) три- и тетрагетерополикислот, а также четырех дигетерополикислот: фосфорномолибденованадиевой $H_7[P(Mo_2O_7)_5V_2O_6]$ (I), фосфорномолибденовольфрамованадиевой $H_7[P(Mo_2O_7)_4W_2O_7V_2O_6]$ (II), фосфорновольфрамованадиевой $H_7[P(W_2O_7)_5V_2O_6]$ (III), кремнемолибденованадиевой $H_8[Si(Mo_2O_7)_5V_2O_6]$ (IV), фосфорномолибденовольфрамовой $H_7[P(Mo_2O_7)_{6-m}(W_2O_7)_m]$ (V), фосфорномолибденовольфрамованадиевой $H_7[PMo_2O_7(W_2O_7)_4V_2O_6]$ (VI), фосфорномолибденовой $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ (VII), кремнемолибденовольфрамовых $H_8[Si(Mo_2O_7)_n(W_2O_7)_m]$ (VIII), кремнемолибденовой $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$ (IX), фосфорновольфрамовой $H_7[P(W_2O_7)_6]$ (X), кремневольфрамовой $H_8[Si(W_2O_7)_6]$ (XI) — с целью аналитич. определения восстановителей путем потенциометрич. титрования р-ром $TiCl_3$ в атмосфере CO_2. Показано, что окислительная способность три- и тетрагетерополикислот больше, чем соответствующих дикислот, зависит от природы центральных атомов, их аддендов и уменьшается от I к XI. Три- и тетрагетерополикислоты с центральным атомом P имеют 2 ясно выраженных скачка титрования, что говорит о ступенчатости процесса восстановления этих гетерополикислот. Установлено, что независимо от числа групп $Mo_2O_7^{2-}$ в гетерополианионе всегда происходит восстановление только одной из них. Это, по мнению автора, объясняется особым положением этой группы в гетерополианионе. В. Зеленцов

67245. Спектрофотометрическое изучение поведения окислительно-восстановительных индикаторов. **Авилов В. Б.**, Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1958, 8(11), 227—235

Спектрофотометрически (фотометр ФМ) изучено поведение фенилантраниловой к-ты (I), дифениламина (II) и дифениламинсульфоната (III) в зависимости от конц-ии окислителя (ванадат, $K_2Cr_2O_7$, Ce(4+) и $KMnO_4$ для I и $K_2Cr_2O_7$ для II и III), кислотности среды и конц-ии индикатора. Показано, что кривые поглощения продуктов окисления I — III имеют максимум поглощения при 530 (I), 570 (II), 550 $m\mu$ (III). В. Зеленцов

67246. Методы йодометрии со спектрофотометрическим окончанием. **Куленок М. И.**, Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1958, 8(11), 210—216

Критически рассматриваются 3 варианта метода спектрофотометрич. определения J: 1) в р-рах, содержащих KJ; 2) в виде йодкрахмального комплекса и 3) в неводн. р-рителях, являющихся экстрагентами йода. Наибольший аналитич. интерес, по мнению автора, представляет 3-й вариант из-за простоты при хорошей воспроизводимости, чувствительности и точности. Приведены кривые поглощения J в различных р-рителях. В. Зеленцов

67247. Колориметрический метод анализа материалов с большим содержанием определяемых компонентов. **Крупкин А. И.**, Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1958, 8(11), 204—209

Рассматривается вопрос о применении спектрофотометрич. метода анализа материалов (стекла и др.) с большим содержанием определяемых компонентов. Сообщаются результаты определения содержания Na, K, Ba, Pb и Zn. Методики анализов не приводятся. В. Зеленцов

67248. Основные варианты кинетического метода анализа. **Яцимирский К. Б.**, Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1958, 8(11), 82—87

Рассмотрено 2 возможных варианта кинетич. метода анализа — дифференциальный и интегральный — для р-ции типа $A + nB \rightarrow E + mF$. При дифференциальном методе ур-ние скорости р-ции $dx/dt = k(a - x) \cdot (b - nx)^n$ (1) при условии, что $a - x \approx a$, $b - nx \approx b$, после интегрирования принимает вид $x = kab^n t$, где a, b и x — конц-ии A, B и F соответственно. При интегральном методе, применяемом для случая сильного изменения конц-ии в процессе р-ции, определяется конц-ия избыточного компонента или катализатора

Ур-ние (1) после интегрирования имеет вид $\lg[a/(a-x)] = k'b^n t$, $(nx \ll b)$. В обоих случаях применяют 3 способа определения конц-ии B по данным кинетич. измерений: 1) способ фиксированной конц-ии $b^n = (x/ka)(1/t)$, заменяемый в интегральном методе способом фиксированной глубины протекания р-ции $b^n = (\lg r/k)(1/t)$, где $r = a/(a-x)$; 2) способ фиксированного времени $b^n = (1/kat)x$, в интегральной форме $b^n = (1/k't)\lg[a/(a-x)]$; 3) способ тангенсов $b^n = (1/ka)\operatorname{tg}\alpha$, в интегральной форме $b^n = (1/k)\operatorname{tg}\alpha$. Автор считает наиболее точным способ тангенсов.

В. Зеленцов

67249. **К изучению распределительной экстракции.** Бонтан (Contribution à l'étude des extractions de partage. Bontemps R.), Svensk farmac. tidskr., 1957, 61, № 9, 224—230 (франц.)

Описанный в предыдущем сообщении (РЖХим, 1957, 66364) математич. метод расчета процесса распределительной экстракции бинарных смесей в-в близкой хим. природы проиллюстрирован на определении состава бинарной смеси сульфамидов: сульфамеразина и сульфаметазина, с помощью системы р-рителей, состоящей из равных объемов фосфатного буферного р-ра с pH 8,5 и $CHCl_3$. Измеряемой величиной служит оптич. плотность водн. реэкстракта из полученного в результате экстракции хлороформового слоя, в котором перераспределенные определяемые компоненты предварительно переводят в окрашенные диазопроизводные обработкой нафтилэтилендиамином. Измерение производят при 550 *мμ*; результат вычисляют по калибровочной кривой, получаемой измерением распределения четырех бинарных смесей известного состава.

А. Горюнов

67250. **Применение вращающегося капельного ртутного электрода в полярографическом анализе и амперометрическом титровании микромолярных растворов.** Танака, Коидзуми, Мураяма, Кодама, Сакума (The use of the rotated dropping mercury electrode in polarographic analyses and amperometric titrations of micromolar solution. Tanaka Nobuyuki, Koizumi Toshiko, Murayama Teisuke, Kodama Mutsuo, Sakuma Yasuhiko), Analyt. chim. acta, 1958, 18, № 1-2, 97—103. Discuss., 103 (англ.; рез. франц.)

Изучалась применимость вращающегося капельного ртутного электрода (ВКРЭ) в обычной и дифференциальной полярографии и амперометрич. титровании. Применение ВКРЭ в обычной полярографии позволяет проводить определение свинца в высоко чистом электролитном цинке, содержащем $\leqslant$0,0001% свинца. ВКРЭ был использован также в качестве индикаторного электрода при амперометрич. титровании Cu, Pb, Cd р-ром комплексона III. Титрование Cu, Pb и Cd проводилось при потенциалах —0,15, —0,60 и —0,75 *в* (насыщ. к. э.) соответственно. Ошибка определений при конц-ии металлов в р-ре $5 \cdot 10^{-6}$ *моль/л* не превышает +1,5%. ВКРЭ не имеет преимуществ перед обычным капельным электродом в дифференциальной полярографии. По данным авторов, i(макс.) лишь незначительно возрастает при применении ВКРЭ со скоростью вращения 100 об/мин. При дальнейшем увеличении скорости вращения i(макс.) вновь уменьшается.

А. Зебрева

67251. **Кулонометрическое восстановление окислов на оловянной пластинке.** Франкентал, Батлер, Дейвис (Coulometric reduction of oxides on tin plate. Frankenthal Robert P., Butler Thomas J., Davis Raymond T., Jr), Analyt. Chem., 1958, 30, № 3, 441—443 (англ.)

Опыты производились в ячейке из эбонита. В качестве вспомогательного неполяризующегося анода служила серебряная проволока. Конечная точка (КТ) контролировалась потенциометрически. Ввиду того что состав поверхностных окислов был неизвестен, их кол-во выражалось в *мк/см*². Изучено влияние pH и перемешивания на результат определения. В кислых р-рах (до pH 4) и буферных (до pH 7) результат почти не изменяется. В интервале pH 7—8 (для буферных р-ров) и 4—5 (для небуферных) наблюдается скачок в получаемых результатах. Дается объяснение этому явлению. При изучении влияния применяемой плотности тока на результат найдено, что в интервале 0,019—0,388 *ма/см*² он остается постоянным. Растворенный кислород восстанавливается на электроде, создавая конкурирующий процесс.

В. Миркин

67252. **Электролитически генерированный ион двухвалентного серебра как кулонометрический реагент.** Дейвис, Лингейн (Electrolytically generated silver (II) as a coulometric titrant. Davis Donald G., Lingane James J.), Analyt. chim. acta, 1958, 18, № 3, 245—252 (англ.)

Выяснены условия генерации со 100% выходом по току (ВТ) Ag^{2+}. Генераторный анод — золото или платина площадью 2 *см*². Катод (Pt) отделен от анода стеклянной пористой пластинкой. Ячейка охлаждалась. Единственная подходящая для генерации среда — HNO_3. При генерации в р-ре 0,1 *M* $AgNO_3$ + + 5 *M* HNO_3 при 0° на золотом электроде получен ВТ 100%. Плотность тока ~ 2,0 *ма/см*². При комнатной т-ре снижался ВТ и наблюдалось разложение воды ионом Ag^{2+}. Разработаны методики кулонометрич. титрования $H_2C_2O_4$, Ce(4+), As(3+) и V(4+). Конечная точка (КТ) устанавливается амперометрически и потенциометрически. Последний способ неудовлетворителен при определении $H_2C_2O_4$ и As(3+) вследствие нестабильности потенциала. Этот недостаток устранялся предварительным окислением индикаторного электрода в р-ре Ag^{2+}. В случае амперометрич. контроля предварительно окисленные электроды помещались в р-р сразу после достижения КТ для сохранения окисной пленки, и полученная кривая экстраполировалась до пересечения с первой ветвью. 20,40—1,275 *мг* VO^{2+}, 7,828—0,9785 *мг* As(3+) и 9,176—2,294 *мг* $H_2C_2O_4$ определялось с точностью ±0,2%. При определении Ce^{3+} трудность состояла в том, что р-ция между Ce^{3+} и Ag^{2+} протекает медленно и потенциал Ce^{3+}/Ce^{4+} очень близок к потенциалу Ag^{+}/Ag^{2+} в HNO_3. Это обусловливает более сложный вид кривой амперометрич. контроля. Для получения точных и устойчивых результатов необходимо вблизи КТ прервать титрование на 2 мин. 12,92—6,46 *мг* Ce(3+) определялось с точностью ±0,5%. Опыты с Mn^{2+} и Cr^{3+} дали плохие результаты.

В. Миркин

67253. **Высокочастотное титрование.** Бервенмарк (Högfrekvenstitrering. Bervenmark Henry), Farmac. revy, 1958, 57, № 19, 335—344; № 20, 353—358; № 21, 340—345 (шведск.)

Основы метода. Начало см. РЖХим, 1958, 60566.

А. Бусев

67254. **Хроматографический метод анализа в решении некоторых вопросов судебной химии.** Горбачева Н. А., Судебно-мед. экспертиза, 1958, 1, № 1, 26—29

Обращается внимание на перспективность применения хроматографич. методов анализа в судебной химии.

В. Зеленцов

67255. **Инфракрасные спектры антранилатов металлов и их аналитическое применение.** Неб (Die Ultrarotspektren der Metallanthranilate und ihre analytischen Anwendungen. Neeb Rolf), Z. analyt. Chem., 1958, 161, № 3, 161—178 (нем.)

При исследовании осадков, образуемых рядом катионов с некоторыми реагентами (8-оксихинолин и его замещенные, салицилальдоксим, антраниловая к-та,

$Na[B(C_6H_5)_4]$, родизонат Na, депикриламин, хинальдиновая к-та), наиболее характерные ИК-спектры получены для антранилатов. Исследованы антранилаты Cu, Fe(2+), Ni, Co, Zn, Cd, Mn, Hg(2+), Ag, Pb, Na и Ba. 3,5 *мг* антранилата смешивают с 700 *мг* KBr и спрессовывают (30 *атм*) в таблетки диам. 20 *мм* и толщиной 0,8 *мм*. Спектры снимались в пределах 1—15 μ с помощью ИК-спектрографа Лейца. Найдено, что в ИК-спектрах антранилатов Cu, Ni, Zn, Co, Cd, Fe(2+) и Mn имеются специфич. полосы поглощения (СПП) при 8,97, 9,35, 2,47, 9,62, 9,75, 9,84 и 10,0 μ соответственно. Показана зависимость между потенциалами ионизации катионов и длинами волн полос ИК-спектров их антранилатов. Разработан анализ бинарных смесей катионов по их спектрам поглощения. Весовым методом определяют сумму антранилатов обоих металлов, затем по высотам СПП определяют процентное содержание каждого из них в полученной смеси антранилатов. Ошибка определения составляет 2—3%. А. Немодрук

67256. Третье совещание спектроскопистов-аналитиков цветной металлургии, Москва, 15—20 ноября 1957 г. Недлер В. В., Гинзбург В. Л., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 4, 507—508

67257. Применение метода испарения для определения очень малых количеств вещества. Гейльман (Die Verwendung der Verdampfungsanalyse zur Erfassung geringster Stoffmengen. I. Das Arbeitsverfahren. Geilmann W.), Z. analyt. Chem., 1958, **160**, № 6, 410—426 (нем.)

Метод основан на отгонке из пробы легколетучих элементов при их испарении в токе газа с последующим анализом конденсата. В горизонтально расположенную кварцевую трубку с внутренним диам. 12 и длиной ~500 *мм* на расстоянии 80—90 *мм* от конца вставляется диафрагма в виде сопла с отверстием диам. 2—3 *мм*. Почти вплотную к выходному концу сопла помещается запаянный плоский конец другой трубки меньшего диаметра длиной 100 *мм*, которая вставляется в 1-ю трубку через шамотные несплошные кольца. На плоский конец вставленной трубки надевается металлич. колпачок из Al-, Pt- или другой фольги. С противоположной стороны сопла вплотную к нему помещают лодочку из фарфора, корунда или угля, наполненную пробой. Трубку с колпачком охлаждают внутри током воды или воздуха, соединяя ее резиной со стеклянным холодильником. Область кварцевой трубки, где находится лодочка, помещена в трубчатую печь. Через трубку пропускают со скоростью 150—200 *мл/мин* в течение 20—35 мин. газ (воздух, O_2, H_2, N_2, CO, HCl, смесь H_2 и H_2S и т. д.). Испарившиеся из лодочки в-ва выходят из сопла и, встречая на пути холодный колпачок, конденсируются на нем. В зависимости от характера в-ва конденсат анализируют химически или спектрально в разряде конденсированной искры. Колпачок с в-вом вместе с кварцевой трубкой служит электродом. Подробно обсуждаются вопросы выбора т-ры, влияния длины и диаметра сопла, скорости и природы газа, полноты испарения, степени измельчения пробы, влияния валового состава и т. д. Метод дает возможность количественно определять Tl, Cd, In, Pb при конц-иях до 10^{-9}%. Т. Гуревич

67258. Совещание по применению радиоактивных изотопов в аналитической химии, Москва, 2—4 дек. 1957 г. Раковский Э. Е., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 4, 505—507

67259. Целесообразность применения активационного анализа. Финеман (Tillämpningar av aktiveringsanalys. Fineman Ingrid), Svensk kem. tidskr., 1958, 70, № 5, 226—234 (шведск.)

Обзор активационных методов определения различных элементов. А. Б.

67260. Ускоренный отбор проб газа для анализов. Воинов А. П., Газ. пром-сть, 1958, № 4, 48

Описан прибор для отбора газа для анализа со скоростью 10 и более операций в 1 мин. до 1 операции в несколько часов. В. Тищова

См. также: раздел *Общие вопросы. Методы биохимических исследований* (выпуск Биологическая химия) **и рефераты:** общие вопросы: Развитие титриметр. анализа 66435

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *Ф. П. Судаков*

67261. Гравиметрические и титриметрические методы неорганического анализа. Бимиш, Уэстленд (Inorganic gravimetric and volumetric analysis. Beamish F. E., Westland A. D.), Analyt. Chem., 1958, **30**, (Part 2,) № 4, 805—822 (англ.)

Обзор Библ. 114 назв. Ф. Судаков

67262. Неорганическая микрохимия. Уэст (Inorganic microchemistry. West Philip W.), Analyt. Chem. 1958, 30, № 4, Part 2, 749—759 (англ.)

Обзор за период с 1956 г. по ноябрь 1957 г. Библ. 324 назв. Предыдущий обзор см. РЖХим, 1956, 68584. Ф. Судаков

67263. Тиомалоновая кислота в неорганическом анализе. Сен-Сарма (Thiomalic acid in inorganic analysis. Sen Sarma R. N.), Sci. and Culture, 1958, **23**, № 8, 434—435 (англ.)

Описаны результаты предварительных исследований по выяснению возможных областей применения тиомалоновой к-ты (I) в неорганич. анализе. I, обладающая способностью легко окисляться, оказалась пригодной для колич. определения Fe(3+), Cu(2+), Cr(6+), Mn(7+) и V(5+) прямым титрованием их р-рами I в слабокислой среде. При взаимодействии I с Cu^{2+} возникает интенсивная фиолетовая окраска, пригодная для установления конечной точки при титровании Fe(3+), Cr(6+) и V(5+). Первыми восстанавливаются Fe(3+), Cr(6+) и V(5+), и лишь после этого Cu^{2+} реагирует с избытком I с образованием фиолетовой окраски. Кроме Cu^{2+}, интенсивно окрашенные продукты р-ции с I образуют также Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, U(6+), Mo(6+), Ag^{+} и Mn^{2+}. Различие в условиях протекания р-ции с каждым из перечисленных элементов делает возможным фотометрич. определение одного из них в присутствии других. Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Hg^{2+} и U(6+) при добавлении I маскируются и не выделяются в форме гидроокисей из аммиачно-щел. р-ров, благодаря чему легко могут быть отделены от Cr, Ti, Zr, Th, Al, редкоземельных и других элементов. I пригоден также в качестве индикатора при комплексометрич. титровании Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+} и Ni^{2+}; окрашенный продукт р-ции I с Fe^{2+} применим при комплексометрич. титровании Ca^{2+}, Mg^{2+} и Pb^{2+}. Способность I образовывать осадки с Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Sn^{2+}, Ag^{+} и W(6+) может быть использована для колич. определения указанных элементов. А. Немодрук

67264. Пирокатехиновой фиолетовый как реактив для фотометрического определения молибдена, ванадия и вольфрама. Маджумдар, Саварнар (Pyrocatechol violet as a colorimetric reagent for the estimation of molybdenum, vanadium and tungsten. Majumdar A. K., Savariar C. P.), Naturwissenschaften, 1958, 45, № 4, 84 (англ.)

Установлено, что пирокатехиновый фиолетовый (I), ранее использованный для фотометрич. определения

Bi (РЖХим, 1956, 65290), Th и Cu (РЖХим, 1957, 8399), при pH 2—4 образует окрашенные растворимые комплексы с Mo(6+), V(5+) и W(6+). Коричневато-синий комплекс Mo с I имеет максимум светопоглощения при 530 *мμ*, тогда как желтый комплекс V и светло-синий комплекс W характеризуются максимумами светопоглощения при 420—540 *мμ* соответственно. Максимум светопоглощения комплекса W с увеличением конц-ии W по отношению к конц-ии I смещается в длинноволновую область спектра. Вследствие сильного светопоглощения I в близкой УФ-области спектра фотометрирование V удобнее производить не при 420 *мμ*, а при 590 *мμ*. Цветные р-ции I с Mo, V и W сильно зависят от pH среды; полному развитию окраски мешает присутствие F^-, цитрат-, оксалат- и тартрат-ионов. Закон Бера соблюдается при конц-ии Mo и V 1—10 ч. на 1 млн. и конц-ии W 1—6 ч. на 1 млн. Методом изомолярных серий установлено, что состав комплексов I с Mo, V и W характеризуется соотношением I : M = 1 : 1.. Ф. Судаков

67265. **Потенциометрическое титрование этилендиаминтетраацетата в области pH 8—12. Халифа, Патцак, Доплер** (Potentiometrische Titration von Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) im pH-Bereich von 8—12. Khalifa H., Patzak R., Doppler G.), Z. analyt. Chem., 1958, **161**, № 4, 264—273 (нем.)

Разработан потенциометрич. метод определения ряда металлов, основанный на обратном титровании (ОТ) этилендиаминтетраацетата (I) р-ром $Hg(NO_3)_2$. Присутствие ионов NO_3^- не влияет на величину скачка потенциала (СП) при ОТ I р-ром $Hg(NO_3)_2$. Ионы F^- и триэтаноламин при конц-ии 0,2 *M* незначительно влияют на СП, но вызывают некоторое смещение потенциала. Ионы Cl^- и SO_4^{2-} при конц-ии $\geqslant$0,1 *M* понижают СП. В присутствии тартрат- и цитрат-ионов СП уменьшается тем сильнее, чем выше pH. Увеличение pH вызывает смещение потенциала в отрицательную область. Оптимальное значение pH для ОТ I р-ром $Hg(NO_3)_2$ лежит в пределах 9—11. Однако с удовлетворительной точностью ОТ можно выполнить при pH 8,5 или 11,5. Методом ОТ при pH 8—11 удается определить Pb, Cu, Cd, Zn, Ni и Co с относительной ошибкой $\leqslant$ 0,69%. Регулируя pH р-ра в соответствии с величиной константы нестойкости комплексов I с присутствующими в анализируемом р-ре элементами, можно создать условия для их последовательного определения методом ОТ. При pH 8 из всех щел.-зем. металлов только Ca дает заметный СП при ОТ избытка I. Этим можно воспользоваться для определения Ca в присутствии других щел.-зем. металлов при pH 8,0—8,5. При pH 9 обнаруживается СП и в присутствии Mg и Sr; Ba в этих условиях определить невозможно. При pH 10 увеличивается СП для Mg и Sr и появляется небольшой СП для Ba. При pH 11 СП дают все ионы щел.-зем. металлов. Если в р-ре, анализируемом на содержание щел.-зем. металлов, присутствуют 3-валентные катионы (Fe^{3+}, Al^{3+}), их маскируют триэтаноламином и производят ОТ при pH 11. При определении тяжелых 2-валентных металлов в присутствии щел.-зем. металлов последние маскируют ионами F^-. При выполнении анализа к р-ру, содержащему ~0,2 *мM* нитратов определяемых металлов, добавляют избыток (10—25 *мл*) 0,01 *M* р-ра I, 30 *мл* 1 *M* аммиачного буферного р-ра ($NH_4OH + NH_4NO_3$) и оттитровывают несвязанный I 0,01—0,05 *M* р-ром $Hg(NH_3)_2$ с применением амальгамированного Ag-индикаторного электрода. В качестве электрода сравнения применяют насыщ. Hg_2Cl_2-электрод. Н. Полянский

67266. **Применение осадочной хроматографии для количественного определения неорганических ионов. Бат-Очир А., Кабак Н. Л., Борисова А. С.,** Сб студ. работ Моск. технол. ин-т мясн. и молочн. пром-сти, 1958, вып. 5, 52—59

Разработан осадочно-хроматографич. метод определения Cl^- с использованием сульфоугля в качестве носителя. Установлена возможность определения этим методом NaCl в колбасных изделиях. Изучено образование осадочных хроматограмм Cu^{2+} и Ni^{2+} с органич. осадителями: рубеановодородной к-той для Cu^{2+} и диметилглиоксимом для Ni^{2+}. Исследовано влияние различных факторов на образование хроматограмм (pH р-ра, присутствие различных анионов и катионов, состав колонки и т. д.). Изучена зависимость между объемом осадка и конц-ией р-ра и построены соответствующие калибровочные графики. Приведена сравнительная характеристика различных методов определения Cu и Ni в р-рах. Показано, что хроматографич. метод может быть применен для колич. определения Cu^{2+} и Ni^{2+} в р-рах. Резюме авторов

67267. **Быстрые электрогравиметрические определения с использованием электродов Винклера. Йованович, Вукович** (Брза електрогравиметриска одређиванья Winkler-овим електродама. Јовановић Момир С., Вуковић Рајко Ј.), Гласник Хем. друштва, 1957, **22**, № 4, 221—231 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Электроды типа Винклера модифицированы путем замены анода вращающимся спиральным электродом и использованы при электрогравиметрич. определениях. Осуществлено определение Ag в р-ре $AgNO_3$ в присутствии 1 *мл* C_2H_5OH в качестве анодного деполяризатора, Cu в р-ре $CuSO_4$, Bi в р-ре металлич. Bi в конц. H_2SO_4, Sb в р-ре металлич. Sb в конц. H_2SO_4, Ni и Co в р-рах комплексных аммиакатов, Cd в р-ре $CdSO_4$ и Zn в р-ре $ZnSO_4$. Установлено, что описанная система электродов при одинаковой силе тока требует удвоенной э. д. с. по сравнению с электродами Фишера. При определении Ag, Cu, Bi, Sb, Ni и Cd продолжительность и ошибка определения не отличаются от наблюдаемых при использовании электродов Фишера; для Zn и Co результаты завышены. Т. Леви

67268. **Фотометрическое определение фосфорной и кремневой кислот из одного раствора. Сообщение II. Руф** (Photometrische Bestimmung von Phosphor- und Kieselsäure aus einer Lösung II. Mitt. Ruf Erich), Z. analyt. Chem., 1958, **161**, № 1, 1—16 (нем.)

Изучен фотометрич. молибдатный метод определения P_2O_5 и SiO_2. Установлено, что в среде HCl, H_2SO_4 и HNO_3 можно определить P_2O_5 и SiO_2 с ошибкой < 3% (при 100 γ P и 100 γ Si) при pH 0,8—1,6 и 1,8—25; 1,0—1,4 и 2,0; 0,4—1,2 и 2,0 соответственно. Для устранения ошибок при определении SiO_2, связанных с переходом H_2SiO_3 в частично полимеризованное состояние, необходимо произвести перед определением SiO_2 деполимеризационную обработку (к 10 *мл* анализируемого р-ра, содержащего 0,01 *г/л* Si, в Pt-чашке прибавляют 10 *мл* 2 н. NaOH и нагревают 5 мин до кипения; вместо 2 н. NaOH можно использовать 0,5 н. Na_2CO_3). Обсуждены недостатки и преимущества, наблюдаемые при замене р-ра молибдата аммония р-ром молибдата Na; показано, что при использовании молибдата натрия SiO_2 может быть определена фотометрич. методом с большей точностью и из более кислых р-ров. Приведены подробные методики определения P_2O_5 и SiO_2 при помощи молибдата аммония и молибдата Na; установлено, что 2-я методика дает лучшие результаты при определении P_2O_5 и SiO_2 в различных технич. продуктах (в бронзе, фториде и хлориде церия, Cr-содержащих сплавах, ферромарганце, ферротитане, флюорите, термитном железе и хлорокиси циркония). Сообщение I см. РЖХим, 1957, 30928. Т. Леви

67269. Количественное определение иона калия в обычных слоях при помощи тетрафенилборнатрия. Рива (Determinazione quantitativa dell'ione potassico nel sale comune mediante l'impiego del sodio tetrafenilboro. Riva Bruno), Ann. chimica, 1958, 48, № 1, 50—55 (итал.)

Описан быстрый метод гравиметрич. определения K^+ в обычных солях, основанный на осаждении K^+ (при pH 2) с помощью $(C_6H_5)_4BNa$. К 200 *мл* профильтрованного р-ра, содержащего 10 *г* анализируемой соли, прибавляют 30 *мл* 0,1 н. HCl и 50 *мл* воды, охлаждают до 0°, добавляют по каплям в течение ~3 мин. 20 *мл* охлажд. до 0° р-ра осадителя (1 *г* $(C_6H_5)_4BNa$ растворяют в 100 *мл* воды, содержащей 1 *мл* 1 н. NaOH, прибавляют ~ 0,5 *г* $Al(OH)_3$, перемешивают и фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата), перемешивают и выдерживают 15 мин. при 0°. Осадок отфильтровывают через фильтр G4, промывают сначала водой, а затем 8—10 порциями (по 2—3 *мл*) промывного р-ра (100 *мл* воды перемешивают с 10—12 *мг* $(C_6H_5)_4BK$, перекристаллизованного из ацетона, добавляют $Al(OH)_3$ и фильтруют перед употреблением), высушивают при 105° и взвешивают. Фактор пересчета на K 0,1091, на K_2O 0,13143. Определению мешают только NH_4^+, Rb^+ и Cs^+. Продолжительность определения ~2 час.; ошибка определения 5—16 *мг* K^+ колеблется от +0,4 до +1,1 *мг*. Т. Леви

67270. Отделение меди от других металлов методом хроматографии на бумаге. Алмашши, Дежё (Separation of copper from other metals by paper chromatography. Almássy Gy., Dezső I.), Acta chim. Acad. scient. hung., 1958, 14, № 3—4, 249—254 (англ.; рез. нем., русск.)

См. РЖХим, 1956, 22688.

67271. Фотометрическое определение меди в металлическом олове с использованием комплексона III. Икэда, Нагаи (Ikeda Sasiti, Nagai Hiroshi), Вунсэки кагаку, Bunseki kagaku, Japan Anatyst, 1958, 7, № 2, 76—79 (японск.; рез. англ.)

Анализируемый образец растворяют в конц. HCl и р-р разбавляют водой до конц-ии < 0,3 н. HCl. В полученном р-ре Cu маскируют с помощью комплексона III, а Sn осаждают и отделяют добавлением насыщ. р-ра $H_2C_2O_4$. В фильтрате Cu демаскируют, добавлением нескольких капель водн. р-ра железоаммиачных квасцов, экстрагируют р-ром диэтилдитиокарбамината Na в CCl_4 и фотометрируют обычным образом. Резюме авторов

67272. Колориметрический метод определения меди в никелевых электролитах. Бусев А. И., Иванютин М. И., Фейгина Э. М., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 3, 265—266

Диэтилдитиофосфат Ni (I) образует с Cu в слабокислой среде малорастворимый осадок, хорошо экстрагирующийся органич. р-рителями с образованием желто-оранжевого р-ра, окраска которого подчиняется закону Бера. Для колориметрич. определения 0,005—0,05 *г/л* Cu в Ni-электролитах 5—10 *мл* профильтрованного прозрачного р-ра помещают в градуированный цилиндр емк. 100 *мл* с притертой пробкой, прибавляют 50 *мл* воды, 6 *мл* CCl_4, 3 *мл* 0,001 *M* р-ра I, цилиндр закрывают пробкой и р-р встряхивают в течение 2—3 мин. В другой аналогичный цилиндр вводят такие же кол-ва воды, CCl_4, р-ра I и 1—2 *мл* 2 н. H_2SO_4 и прибавляют из микробюретки типовой р-р Cu, содержащий 0,02 *мг/мл* Cu, до получения одинаковой интенсивности окраски органич. слоя. в обоих цилиндрах. Конц-ия Cu в р-ре должна быть < 2 *мг/л*, а конц-ия I < 0,001 *M*. Продолжительность определения Cu 15—20 мин. Н. Чудинова

67273. Определение меди в желатине. Расселл, Харт (The determination of copper in gelatin. Russell G., Hart P. J.), Analyst, 1958, 83, № 985, 202—207 (англ.)

Следовые кол-ва Cu в желатине (I) определяют полярографически или фотометрически. В качестве реактивов для фотометрич. определения Cu используют оксалилдигидразон бисциклогексанона, неокупроин или 2,2′-дихинолил (II). Из всех изученных методов авторы считают наилучшим фотометрич. метод с II. При выполнении анализа сначала разрушают органич. в-во I. С этой целью 2 *г* I нагревают с 10 *мл* конц. HNO_3 до появления бурых паров, добавляют 2 *мл* конц. H_2SO_4, нагревают до начала обугливания, приливают 4 *мл* 72%-ной $HClO_4$, нагревают до обесцвечивания жидкости, выдерживают 3—4 часа при той же т-ре для удаления избытка $HClO_4$, охлаждают, добавляют 10 *мл* воды, кипятят, снова охлаждают и приступают к анализу. К полученному р-ру прибавляют 2 *мл* 50%-ной винной к-ты для маскирования Fe^{3+} и 2 *мл* 15%-ного $NH_2OH \cdot HCl$ для восстановления Cu^{2+}, с помощью 30%-ного р-ра NaOH pH р-ра устанавливают на уровне 4—7, р-р разбавляют водой до 50 *мл*, выдерживают 10 мин. в водяном термостате (25 ± ± 0,5°), добавляют 10 *мл* 0,02%-ного р-ра II в изоамиловом спирте, с той же т-рой, встряхивают 3 мин. и фотометрируют органич. слой с фильтром Илфорд № 625. Закон Бера соблюдается в пределах конц-ии Cu 1—35 γ. По чувствительности определения Cu II примерно соответствует неокупроину. Однако р-ры II более устойчивы и могут сохраняться без изменения не менее 3 месяцов. Комплекс II с Cu^+ устойчив к действию света в течение нескольких дней. Н. П.

67274. Ионообменное отделение бериллия элюированием производными салициловой кислоты. Шуберт, Линденбаум, Уэстфолл (Ion-exchange separation of beryllium by elution with salicylate analogs. Schubert Jack, Lindenbaum Arthur, Westfall William), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 4, 390—394 (англ.)

Описан метод отделения Be от щел.-зем. металлов, основанный на бóльшей устойчивости комплексов Be с сульфосалициловой к-той (I) или гентизиновой к-той (II). Be-содержащий анализируемый р-р вводят в верхнюю часть колонки со смолой дауэкс-50 в H-форме (степень поперечной связанности 8%), а затем элюируют Be ⩾ 0,02 *M* р-ром I с pH ⩾ 3,2. По предположению авторов, в этих условиях в р-ре преобладает нейтр. комплекс состава $[O_3SC_6H_3(OH)COO]Be$. В менее кислых средах (pH ⩾ 6) Be образует с I анионный комплекс, сорбируемый сильноосновным анионитом. Для отделения микроколичеств Be от 20 *мг* $Ca_3(PO_4)_2$ в солянокислом р-ре (0,6 н. HCl) последний вводят в верхнюю часть колонки, а затем через колонку пропускают р-р I с pH 4,5. При pH 3 начинается вымывание Be, который дает острый максимум на кривой элюирования. По окончании вымывания Be элюируют Ca 6 *M* р-ром HCl. При элюировании р-ром II Be начинает вымываться при pH 1,90, достигая наивысшей конц-ии в элюате при pH 2,74. В конце элюирования Be pH равен 5,60. Для отделения Be от Cu сначала вымывают Be 0,02 *M* р-ром I с pH 3,5, а затем элюируют Cu 3 *M* р-ром H_2SO_4. При отделении от U(6+) Be элюируют 0,02 *M* р-ром с pH 4,2, а затем вымывают U 0,1 *M* р-ром I с pH 6. Поскольку р-р I с pH 3,5—4,5 вымывает наряду с Be и Fe^{3+}, последнее следует предварительно элюировать р-ром с pH < 3. Al можно предварительно элюировать р-ром комплексона III с pH 4. Н. Полянский

67275. Определение магния в алюминии. Быстрый производственный метод с использованием этилендиаминтетрауксусной кислоты. Биртель (Die Bestimmung des Magnesiums in Aluminium. Betriebsanalytische Schnellmethode unter Verwendung der

Äthylendiamintetraessigsäure. Birtel H.), Aluminium (BRD), 1958, 34, № 4, 207—208 (нем.; рез. англ., франц.)

Анализируемый образец в виде стружек (2 *г*) заливают 25%-ным р-ром NaOH (2 *мл*) и добавляют небольшое кол-во воды. После прекращения выделения H_2 добавляют 10 *мл* 3%-ного р-ра $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, кипятят в течение непродолжительного времени, разбавляют горячей водой до ~ 100 *мл*, кипятят еще 2 мин., отстаивают и фильтруют через фильтр с белой лентой. Остаток промывают, растворяют в ~ 50 *мл* горячей HCl (1 : 1) в присутствии ~ 1 *г* аскорбиновой к-ты и р-р разбавляют водой до 250 *мл*. К 50 *мл* полученного р-ра добавляют небольшое кол-во аскорбиновой к-ты и из пипетки Киппа быстро приливают 10 *мл* 10%-ного р-ра KCN, 10 *мл* триэтаноламина, 20 *мл* буферного р-ра (65 *г* NH_4Cl + 450 *мл* конц. NH_4OH в 1 *л* р-ра) и 1—2 *мл* р-ра эриохромового черного Т (0,1 *г* индикатора + 2 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ растворяют в 100 *мл* CH_3OH) и быстро (50—80 сек.) титруют р-ром комплексона III (37,2 *г/л*) при pH 10. Метод применим для анализа Al-сплавов, содержащих $\leqslant 1\%$ Mg; присутствие $\geqslant 2\%$ Cu не мешает. Продолжительность определения 35—50 мин. Т. Леви

67276. Применение оксинитрохалконов в микроанализе. Прямое быстрое открытие Ca(2+) в присутствии Sr(2+) и Ba(2+). Алмашши, Дежё, Селл (Use of oxy-nitro-chalcones in microanalysis. Quick direct detection of alkali earth metals; detection of Ca(II) in the presence of Sr(II) and Ba(II). Almássy Gy., Dezső I., Széll T.), Acta chim. Acad. scient. hung., 1958, 14, № 3-4, 241—248 (англ.; рез. нем., русск.)

См. РЖХим, 1956, 22646.

67277. Химический анализ ваграночных шлаков. Часть 2. Определение окисей кальция и магния. Кларк (The chemical analysis of cupola slags. Part 2. The determination of calcium and magnesium oxides. Clarke W. E.), J. Res. and Developm. B. C. I. R. A., 1958, 7, № 5, 249—256 (англ.)

Описан метод определения Ca и Mg в ваграночных шлаках (ВШ), основанный на комплексометрич. титровании Ca и Mg после отделения мешающих элементов (Fe, Al, Mn) экстрагированием хлороформом (I) в форме купферонатов и диэтилдитиокарбаминатов. 1 *г* ВШ нагревают в Pt-чашке с 30 *мл* смеси конц. $HClO_4$ и HNO_3 (1 : 1), прибавляют 5 *мл* HF, упаривают до появления паров $HClO_4$ и сверх этого нагревают еще в течение 5 мин. Стенки Pt-чашки смывают водой (~ 5 *мл*) и снова упаривают до появления паров $HClO_4$, продолжая нагревание еще в течение 3—5 мин. Остаток смывают в мерную колбу емк. 200 *мл* и разбавляют водой до метки. 20 *мл* полученного р-ра помещают в делительную воронку, прибавляют 2 *мл* CH_3COOH, 10 *мл* 2 *M* CH_3COONa, 10 *мл* 6%-ного р-ра купферона (II), перемешивают, добавляют 20 *мл* I и хорошо встряхивают. Слой I отделяют, к водн. слою прибавляют 1 *мл* р-ра II и после перемешивания экстрагируют с помощью 10 *мл* I. Слой I удаляют, прибавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра диэтилдитиокарбамината Na (III) и 20 *мл* I, встряхивают и отделяют слой I. Экстрагирование повторяют (порциями I по 10 *мл*) до отсутствия окраски слоя I. Водн. слой нейтрализуют по лакмусу 5 н. р-ром NaOH, прибавляют сверх этого еще 1 *мл* р-ра NaOH и титруют Ca 0,01 *M* р-ром комплексона III (IV) в присутствии мурексида в качестве индикатора. Во 2-й аликвотной порции р-ра, которую обрабатывают таким же образом, определяют сумму Ca и Mg. В этом случае к полученному водн. слою прибавляют 10 *мл* аммиачного буферного р-ра (67,5 *г* NHCl растворяют в 250 *мл* воды и прибавляют 570 *мл* р-ра NH_4OH, уд. в. 0,880; отдельно в 50 *мл* воды растворяют 0,931 *г* IV и 0,616 *г* $MgSO_4$; оба р-ра смешивают и разбавляют водой до 1 *л*) и титруют 0,01 *M* р-ром IV в присутствии эриохромового черного Т в качестве индикатора. Содержание Mg определяют по разности. В случае высокого содержания Mg в ВШ вместо III рекомендуется применять ацетилацетон. Ошибка определения Ca и Mg ~1%. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 77339. А. Немодрук

67278. Аналитическое применение термометрического метода титрования Дютуа. Часть II. Определение цинка в латуни. Чаттерджи (Analytical applications of Dutoit's thermovolumetry. Part II. Analysis of zinc in brass. Chatterji Kumar Krishna), J. Indian Chem., Soc., 1958, 35, № 1, 57—62 (англ.)

Термометрический метод Дютуа (Dutoit, J. chim. phys., 1922, 19, 324, 331) модифицирован и применен для определения Zn в латуни. Около 3 *г* образца растворят в 30—40 *мл* HNO_3 (1 : 1), р-р выпаривают, добавляя несколько *мл* конц. H_2SO_4, для удаления нитрозных газов. Остаток растворяют в воде, р-р фильтруют, нейтрализуют аммиаком (1 : 1), прибавляют 10 *мл* 25%-ного CH_3COONa, 2 *мл* лед. CH_3COOH, pH р-ра устанавливают на уровне ~ 4 и р-р разбавляют водой до 250 *мл*. Аликвотную порцию полученного р-ра вносят в сосуд Дьюара, прибавляя 5 *мл* свежеприготовленного насыщ. водн. р-ра SO_2 и 10 *мл* 20%-ного р-ра NH_4SCN (при этом Cu осаждается в форме $Cu_2(SCN)_2$, выдерживают 1 час, добавляют несколько капель разб. CH_3COOH и титруют 0,4 *M* р-ром $(NH_4)_2Hg(SCN)_2$ (по 1 *мл* р-ра через каждые 2 мин.). Результаты определения Zn этим методом завышены по сравнению с данными гравиметрич. метода определения Zn в форме NH_4ZnPO_4 на 1%. Попытки применить описанный метод для определения Cu не дали положительных результатов. Часть I см. РЖХим, 1956, 36148. Т. Леви

67279. Автоматическое кулонометрическое определение хрома, марганца и ванадия в сталях. Либерти, Чаватта (Determinazione coulombometrica automatica di cromo, manganese e vanadio negli acciai. Liberti A., Ciavatta L.), Metallurgia ital., 1958, 50, № 2, 50—52 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описан кулонометрич. метод определения Cr, Mn и V, основанный на электролитич. восстановлении Cr(6+), Mn(7+) и V(5+) до Cr(3+), Mn(2+) и V(4+) соответственно. При совместном определении Cr и V 200—300 *мг* анализируемой стали обрабатывают 10 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 3) и 3 *мл* H_3PO_4 (уд. в. 1,70) в присутствии 30 *мл* воды, добавляют по каплям р-р Ag_2SO_4 (5 *г/л*) и 1 *г* $K_2S_2O_8$, кипятят для разрушения избытка $K_2S_2O_8$ и восстановления MnO_4^- при периодич. добавлении р-ра NaCl (50 *г/л*), разбавляют водой до 50—100 *мл*, отбирают аликвотную порцию р-ра и вносят в прибор для титрования (приведена схема), ячейка которого оборудована генераторными электродами: сетчатым Pt-катодом (типа электрода Винклера) и угольным анодом; католит (40 *мл* H_2SO_4, 1 : 3, разбавляют водой до 200 *мл* и прибавляют 1 *г* $Fe_2(SO_4)_3$) отделен от анолита (0,1 н. H_2SO_4) коллодиевой мембраной. В качестве индикаторного электрода применяют вращающийся Pt-электрод, поляризованный при +1,0 *в* (по насыщ. к. э.). Выход по току составляет 100%. Конечную точку титрования устанавливают амперометрически; диффузионный ток, обусловленный ионами Fe^{2+}, автоматически выключает генерирующий ток при помощи электронного реле. При определении только V к кипящему анализируемому р-ру после обработки образца к-тами добавляют небольшой избыток 0,1 н. $KMnO_4$, р-р обесцвечивают с помощью $H_2C_2O_4$, разбавляют и вносят в ячейку. Для определения Mn в присутствии C и V окисление Mn

до MnO_4^- ведут с помощью $NaBiO_3$ в среде H_2SO_4 или HNO_3; избыток $NaBiO_3$ удаляют фильтрованием. При определении в сталях 0,48—2,48% Cr, 1,09—1,66% V и 0,40—2,71% Mn получены вполне удовлетворительные результаты. Т. Леви

67280. Перманганатометрическое определение одновалентной ртути. Джагга-Рао, Бхаскара-Рао, Гопала-Рао (Volumetric retermination of mercury (I) with permanganate. Jagga Rao G., Bhaskara Rao K., Gopala Rao G.), Z. analyt. Chem., 1958, **160**, № 2, 115—117 (англ.)

Разработан новый метод определения Hg(1+), основанный на прямом титровании Hg(1+) р-ром $KMnO_4$ в среде HCl с использованием JCl в качестве катализатора. К анализируемому р-ру прибавляют 5 *мл* 0,02 *M* JCl и HCl до кислотности конечного р-ра 3 н., разрабавляют водой до ~50 *мл*, вводят 5 *мл* CCl_4 и титруют р-ром $KMnO_4$ сначала до интенсивной фиолетовой окраски слоя CCl_4, а затем при энергичном встряхивании до обеспечения слоя CCl_4. При титровании в среде ~3 н. HCl получаются хорошие результаты; титрование при более низких кислотностях приводит к завышенным результатам. Присутствие SO_4^{2-} в конц-иях ≤1 н. не мешает; при общей конц-ии SO_4^{2-} ~2 н. ошибка титрования составляет 1—2%. При титровании в отсутствие CCl_4 установление конечной точки затрудняется вследствие присутствия в титруемом р-ре большого кол-ва JCl; использование ферроина, N-фенилантраниловой к-ты и других окислительно-восстановительных индикаторов, а также применение потенциометрич. метода не облегчает определения конечной точки титрования. Прямое перманганатометрич. титрование Hg(1+) в среде H_2SO_4 невозможно, так как р-ция между Hg(1+) и MnO_4^- в среде H_2SO_4 даже в присутствии катализаторов (OsO_4, $AgSO_4$, $MnSO_4$, $CuSO_4$) идет очень медленно. Ф. Судаков

67281. Титриметрическое определение алюминия. Даукшас К., Рамонайте С. (Aliuminio volumetrinis nustatymas. Daukšas K., Ramonaité S.), Уч. зап. Вильнюсск. ун-т. Сер. матем., физ. и хим. н., Mokslo darbai. Vilniaus univ Matem. fiz. ir chem. mokslų ser., 1957, 7, 153—159 (лит.; рез. русск.)

Изучены оксихинолиновый, ацидиметрич. и алкалиметрич. методы определения Al в присутствии Fe и Ti. Установлено, что оксихинолиновый титриметрич. метод слишком продолжителен. При ацидиметрич. и алкалиметрич. определении Al с помощью двух индикаторов получаются заниженные результаты. Наиболее точные результаты получаются при переводе Al во фторидный комплекс и последующем титровании свободной к-ты (индикатор — нейтральный красный); при переводе Al в оксалатный комплекс получаются худшие результаты. Разработан ацидиметрич. метод определения Al в присутствии 3-кратного избытка Fe и Ti с использованием смеси индикаторов нейтрального красного и бромтимолового синего; определению Al в этом случае не мешают также большие кол-ва хлоридов щел. металлов. Н. Чудинова

67282. Микроопределения алюминия в кальции. Остертаг, Каппелье (Microdosage de l'aluminium dans le calcium. Ostertag Hélène, Cappelliez Yvette), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 10, 1550—1553 (франц.)

Для определения Al в металлич. Ca предложен нефелометрич. метод, включающий измерение оптич. плотности колл. суспензии купфероната Al. Пробу анализируемого материала 1,2—1,4 *г* растворяют в 60—70 *мл* воды, накрыв стакан часовым стеклом, нейтрализуют $Ca(OH)_2$ 2 н. р-ром HCl при нагревании на водяной бане и разбавляют водой до 100 *мл*. К аликвотной порции полученного р-ра, содержащей 400 *мг* Ca^{2+}, добавляют 4 *мл* 0,02 н. HCl и 5 *мл* 1%-ного р-ра купферона, разбавляют водой до 50 *мл*, перемешивают, выдерживают 70 мин. в темноте, прибавляют 2 *мл* 0,1%-ного р-ра желатины и измеряют оптич. плотность при 400 *мμ*. Закон Бера соблюдается при ≤50 γ Al. Ошибка определения 5—200 γ Al в 1 *г* кальция составляет ± 2 γ/*г*. Т. Леви

67283. Отделение лантана от других редкоземельных элементов цериевой подгруппы, кроме церия. Джаярама-Редди, Сарма, Рагхава-Рао (Separation of lanthanum from other cerite earths excuding cerium. Jayarama Reddy P., Sarma D. V. N., Raghava Rao Bh. S. V.), Z. analyt. Chem., 1958, **160**, № 6, 426—429 (англ.)

Описан метод, основанный на различии pH осаждения хроматов лантанидов. Полнота отделения La зависит от следующих факторов: 1) pH, 2) отношения содержания La к содержанию других редкоземельных элементов (РЗЭ), 3) относительного кол-ва осадителя, 4) разбавления р-ра и 5) продолжительности отстаивания осадка. Для выделения La из монацитового экстракта, освобожденного от Th и Ce, РЗЭ сначала осаждают с помощью MgO, а затем в форме оксалатов, осадок прокаливают до окислов и растворяют в HCl. Полученный р-р разбавляют таким образом, чтобы в 10 *мл* конечного р-ра содержалось 0,05 *г* La_2O_3. К 10 *мл* такого р-ра добавляют 40 *мл* 1%-ного CH_3COONa и 40 *мл* 1%-ного K_2CrO_4, устанавливают pH на уровне 5,7, р-р разбавляют водой до 100 *мл*, выдерживают 60 мин. на водяной бане при постоянном помешивании и охлаждают. Осадок отфильтровывают, отмывают от хромата водой с pH 5,7, растворяют на фильтре в 0,05 н. HNO_3 и промывают водой. Полученный р-р упаривают до 20 *мл*, нейтрализуют р-ром KOH, доводят pH до 5,7 и снова производят осаждение добавлением тех же кол-в хромата и ацетата. Осадок тщательно промывают, растворяют в разб. HCl, осаждают и переосаждают оксалат, а затем определяют La в форме La_2O_3. Н. Полянский

67284. Быстрое спектрофотометрическое определение циркония в стали. Вакамацу (Wakamatsu Shigeo), Бунсэки кагаку, Bunseki kagaku, Japan Analyst, 1958, 7, № 2, 84—88 (японск.; рез. англ.)

После маскирования мешающих ионов с помощью комплексона III Zr определяют фотометрированием р-ра хинализаринового комплекса Zr при 540 *мμ*. Метод прост, быстр и точен, но мешает присутствие Ti. 0,1 *г* анализируемой стали растворяют в 15 *мл* HCl (1 : 3), содержащей 3 *мл* 30%-ной H_2O_2, нагревают до кипения, фильтруют (в случае необходимости), разбавляют водой до ~45 *мл*, прибавляют 1 *г* твердого Na_2CO_3, нагревают до кипения (Fe^{3+} при этом восстанавливается до Fe^{2+}), прибавляют 1 *г* комплексона III, 16 *мл* 50%-ного р-ра CH_3COONH_4, 20 *мл* 0,01%-ного р-ра хинализарина и 10 *мл* C_2H_5OH, с помощью разб. HCl или NH_4OH устанавливают pH на уровне 5, нагревают в течение 5 мин. при 80—90°, охлаждают, разбавляют водой до 100 *мл* и фотометрируют при 540 *мμ*. Кол-во Zr находят по калибровочному графику. Резюме автора

67285. Фотометрическое определение ванадия. I. Определение малых количеств ванадия с помощью дифенилкарбазона. Хагивара, Судзуки, Мураки (Hagiwara Kazuyoshi, Suzuki Hiroshi, Muraki Isao), Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1958, **9**, № 1, 34—39 (японск.; рез. англ.)

Описан фотометрич. метод, основанный на образовании окрашенного в красный цвет (в ацетоно-уксуснокислом р-ре) комплекса V с дифенилкарбазоном (I)

и пригодный для определения 1—10 γ V в 50 *мл* р-ра. Максимум светопоглощения окрашенного р-ра находится при 530 *мμ*; закон Бера соблюдается в широком интервале конц-ий V. При определении V к 4 *мл* анализируемого р-ра V, I н. по CH_3COOH, прибавляют при 25° 0,1%-ный ацетоновый р-р I, полученный р-р разбавляют ацетоном до 50 *мл*, выдерживают 20 мин. и фотометрируют при 530 *мμ* в 3-х *см* кюветах. Для удаления мешающих элементов применяют хлороформо-оксихинолиновый экстракционный метод.

Резюме авторов

67286. **Определение трехвалентного хрома в хромовых ваннах и других растворах, содержащих хромовую кислоту. Вейнер, Ней** (Die Bestimmung des Chrom (III) — Gehaltes im Chrombad und in anderen chromsäurehaltigen Lösungen. Weiner R., Ney E.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1958, 49, № 4, 140—143 (нем.)

Описан комплексонометрич. метод определения Cr(3+) в ваннах, содержащих CrO_3. Присутствующий CrO_3 удаляют осаждением при помощи $Hg_2(NO_3)_2$; избыток Hg_2^{2+} — осаждением в форме Hg_2Cl_2. 5 *мл* анализируемого р-ра разбавляют до 250 *мл*, отбирают 25 *мл* р-ра, нагревают до кипения, прибавляют по каплям р-р $Hg_2(NO_3)_2$ до исчезновения окраски CrO_4^{2-} и прекращения образования осадка, нагревают, фильтруют, к фильтрату при нагревании прибавляют р-р NaCl и снова фильтруют. К горячему фильтрату прибавляют 5 *мл* 0,1 *M* р-ра комплексона III, кипятят 20 мин., охлаждают и разбавляют водой до 250 *мл*. 50 *мл* полученного р-ра разбавляют водой до 100 *мл*, нагревают при $\sim 40°$, прибавляют 5—10 *мл* буферной смеси (14 *г* NH_4Cl + 114 *мл* конц. NH_4OH + вода до 200 *мл*), миним. кол-во индикатора мурексида (смесь с NaCl в соотношении 1 : 200) и титруют 0,01 *M* р-ром $NiSO_4$ до перехода окраски р-ра в желтую. Метод применим для анализа различных р-ров; в отсутствие CrO_3 обработка $Hg_2(NO_3)_2$ исключается.

Т. Леви

67287. **К определению вольфрама в рудах. Живанович, Маслов** (Prilog određivanju volframa u rudama. Živanović Dušan, Maslov F. Todor), Tehn. pregl., 1956, 8, № 4, 84—86 (сербохорв.; рез. англ., нем., франц., итал.)

Описана методика гравиметрич. определения W в рудах и дано сравнение результатов гравиметрич. и фотометрич. методов на примере анализа шеелитов югославского месторождения. 0,5—5 *г* пробы нагревают с 100 *мл* конц. HCl на песчаной бане до общего объема р-ра $\sim$ 40 *мл*, прибавляют 10 *мл* конц. HNO_3, выпаривают до $\sim$ 5 *мл*, прибавляют $\sim$ 200 *мл* воды, 10 *мл* р-ра цинхонина (I) (125 *г* I в HCl, 1 : 1), выдерживают 2 часа в теплом месте и фильтруют. Осадок промывают разб. р-ром I, растворяют в 15 *мл* NH_4OH (1 : 2), выдерживают 10 мин. и фильтруют. Фильтрат нагревают для удаления избытка NH_3, остаток разбавляют до 200 *мл* кипящей водой, прибавляют 3 *мл* конц. HCl и 10 *мл* р-ра I и выдерживают 2 часа в темном месте. Осадок отфильтровывают, промывают разб. р-ром I, высушивают, прокаливают при 750° и взвешивают в форме WO_3. Для фотометрич. определения W применен ранее описанный метод (Grimaldi F., North V., Industr. Engng. Chem., Anal. Ed., 1943, 15, 652), основанный на сплавлении анализируемой пробы с Na_2O_2, растворении плава в воде, прибавлении NH_4SCN и $SnCl_2$ (в виде солянокислого р-ра) и фотометрировании полученного р-ра с фиолетовым фильтром S42E (Цейс). Результаты гравиметрич. и фотометрич. методов совпадают в пределах обычных аналитич. ошибок.

Н. Туркевич

67288. **Полярографические методы определения урана. Агуаш-да-Сильва** (Revisão dos métodos polarográficos de dosagem do urânio. Aguas da Silva Maria Teresa), Rev. brasil. quím., 1957, 44, № 264, 461—468 (порт.)

См. РЖХим, 1955, 2262.

67289. **Методы анализа урановых минералов.**— (Metodos de analise dos minérios de urânio.—), Rev. brasil. quím., 1957, 44, № 261, 179—185 (порт.)

Обзор методов определения U в минералах. Библ. 9 назв.

Н. Туркевич

67290. **Ализарин-3-сульфонат натрия как реактив для фотометрического микроопределения урана. Мукхерджи, Дей** (Sodium alizarin-3-sulphonate as a colorimetric reagent for the micro-determination of uranium. Mukherji Anil K., Dey Arun K.), Z. analyt. Chem., 1958, 160, № 2, 98—104 (англ.)

Установлена возможность фотометрич. определения U с помощью ализарин-3-сульфоната Na (ализариновый красный S). Закон Бера соблюдается при 40—250 ч. U на 1 млн. Чувствительность реактива 10 ч. U на 1 млн. Оптимальные pH 5,0 ± 0,5 и т-ра 20—30°. Необходимо использование 20-кратного (по отношению к U) кол-ва реактива в виде свежеприготовленного р-ра. Фотометрирование окрашенных р-ров следует производить при 500 *мμ* (зеленый светофильтр). Изучено влияние большого кол-ва ионов и установлены их допустимые конц-ии.

Ф. Судаков

67291. **Титрование железа ацетатом в присутствии других металлов. Финкельштейнайте М.** (Geležies nustatymas acetatu metalų ionų mišinių tirpaluose. Finkelšteinaitė), Уч. зап. Вильнюсск. ун-т. Сер. матем., физ. и хим. н., Mokslo darbai. Vilniaus univ. Matem., fiz. ir chem., mokslų ser., 1957, 7, 197—204 (лит.; рез. русск.)

Установлено, что кондуктометрич. титрованию Fe^{3+} ацетатом не мешают Co, Ni и Zn, а также Al при соотношении $[FeCl_3] : [AlCl_3] > 3,8 : 1$. Cr^{3+} солями монокарбоновых к-т частично связывается в гексаацидодигидроксо-трихроми-комплекс. При кондуктометрич. титровании каждый *мл* 0,1 н. $CrCl_3$, добавленный к анализируемому р-ру $FeCl_3$, смещает точку эквивалентности на величину, в среднем соответствующую 0,36 *мл* 0,1 н. CH_3COONa. Зная кол-во Cr^{3+} в смеси Cr-Fe, кондуктометрич. титрованием ацетатом можно определить содержание Fe^{3+} и в присутствии Cr.

Н. Чудинова

67292. **Амперометрическое титрование трехвалентного железа аскорбиновой кислотой и трилоном Б. Жданов А. К., Хадеев В. А., Кац А. Л.**, Узб. химия ж., Узб. хим. ж., 1958, № 1, 27—34 (рез. узб.)

Амперометрическое титрование (АТ) выполняют с проволочным Pt-электродом длиной 8 *мм* и диам. 0,5 *мм*, вращающимся со скоростью 800 об/мин. Все измерения производят при нулевом потенциале Pt-электрода относительно насыщ. к. э. Для АТ применяют 0,1 *M* р-р аскорбиновой к-ты (I), стабилизированный муравьиной к-той и трилоном Б (II) или 0,1 *M* р-р II. Титр р-ра I при ее хранении в темной склянке при комнатной т-ре в течение 1—2 дней практически не изменяется. АТ выполняют при постепенном повышении чувствительности гальванометра по мере добавления титрующего реактива. Ввиду поляризации электрода, регистрируют величину максим. отброса зайчика гальванометра. При АТ р-ром I анализируемый р-р может содержать 0,28—1 *моль/л* HCl; при более высокой конц-ии сильной к-ты окисление I не ограничивается ее переходом в дегидроаскорбиновую к-ту и получаются заниженные результаты определения Fe^{3+}. При оптимальном содержании HCl (0,5 *моль/л*) р-ция окисления — восстановления идет с наибольшей скоростью. В этих условиях результаты определения 1,493—18,74 *мг* Fe^{3+} хорошо воспроизводятся и характеризуются ошибкой, как правило, не превышающей 1%. При АТ р-ром II получаются

удовлетворительные результаты, если анализируемый р-р содержит $\leqslant$ 0,1 *моль/л* HCl. Малые кол-ва Fe (0,783 *мг*) удается с большой точностью оттитровать в среде ацетатного буферного р-ра. Титрованию 0,5 *M* (относительно HCl) р-ров Fe^{3+} мешают Ni^{2+}, Cu^{2+} и 10—20-кратное кол-во Zn^{2+} или Cd^{2+}. Не мешают Mg^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Fe^{2+} и Ca^{2+}. Метод АТ р-ром II с успехом применен для определения Fe^{3+} в доломите. Преимущества этого метода по сравнению с АТ р-ром I: быстрота определений, устойчивость р-ров II, несколько более высокая точность и чувствительность. Зато метод АТ р-ром I является более избирательным. Н. Полянский

67293. Фотометрическое определение железа в желатине при помощи 2,2′-дипиридила. Бенеш (Kolorimetrické stanovení železa v želatinách pomoci 2,2′-bipyridilu. Beneš Jaroslav), Chem. průmysl, 1958, 8, № 2, 84—85 (чешск.; рез. русск., англ.)

2 г высушенной пробы осторожно сжигают в фарфоровом тигле до прекращения выделения газов, остаток смешивают с конц. HNO_3 (1 *мл* HNO_3 на 1 *г* пробы), нагревают для удаления HNO_3, прокаливают при 450°, прибавляют 2 *мл* конц. HNO_3, выпаривают досуха и остаток растворяют в 50 *мл* 0,25 н. HCl. К 25 *мл* полученного р-ра прибавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра $NH_2OH \cdot H_2SO_4$, 2 *M* CH_3COONa до pH $\sim$ 4 и 3 *мл* 0,1%-ного р-ра 2,2′-дипиридила, выдерживают 30 мин. и фотометрируют. Для построения калибровочного графика применяют р-р соли Мора, содержащий 0,01 *мг* в 1 *мл* 0,25 н. HCl. Прибавление HNO_3 при сожжении ($\geqslant$ 1 *мл* конц. HNO_3 на 1 *г* пробы) необходимо для устранения потерь, связанных с наличием в желатине Cl^-. Описанным методом в различных сортах фотожелатины найдено 0,0024—0,0069% Fe, а в пищевой желатине $\sim$ 0,0070% Fe. Н. Туркевич

67294. Определение окисного и закисного железа в растворах сернокислого никеля. Орлова З. А. В сб.: В борьбе за техн. прогресс. № 2. Краснодар, «Сов. Кубань», 1957, 108

Для определения Fe^{3+} и Fe^{2+} в р-рах $NiSO_4$ к 25 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 3) и титруют Fe^{2+} 0,1 н. р-ром $KMnO_4$ до слабо-розовой окраски р-ра. Затем к этому же р-ру прибавляют 10 *мл* HNO_3 (1 : 3), 3 *мл* NH_4SCN и определяют общее содержание Fe титрованием 0,1 н. р-ром $HgNO_3$ до исчезновения красной окраски р-ра при энергичном взбалтывании. Содержание Fe^{3+} определяют по разности. Н. Чудинова

67295. Экспрессный метод определения кобальта и железа в катализаторе синтеза углеводородов из водяного газа. Полякин Ю. Л., Тр. Грозненск. нефт. Ин-т, 1958, сб. 20, 24—32

Разработан метод определения соотношения Fe : Co, основанный на растворении пробы анализируемого катализатора в конц. HCl и последующем фотометрировании хлоридного комплекса Co с красным светофильтром и хлоридного комплекса Fe с синим или фиолетовым светофильтром. Продолжительность определения 10 мин.; ошибка ± 10%. Ф. Линкова

67296. Изучение методов определения кобальта. Даукшас К., Паеда Р. (Kobalto nustatymo metodų tyrimas. Daukšas K., Pajeda R.), Уч. зап. Вильнюсск. ун-т. Сер. матем., физ. и хим. н., Mokslo darbai. Vilniaus univ. Matem., fiz. ir chem. mokslų ser., 1957, 7, 183—195 (лит.; рез. русск.)

Изучены различные методы определения Co. Установлено, что сульфатный и электролитич. методы не применимы для точного определения Co, так как дают ошибки от —0,18 до —0,68% и от +0,27 до +0,40% соответственно. Фосфатный метод Дакина, модифицированный авторами, дает относительную ошибку, в 4 раза меньшую. Наиболее точным методом является антраниловый (ошибка от 0,00 до —0,06%). α-Нитрозо-β-нафтоловым методом можно определить в форме Co_3O_4 < 0,03 *г* Co (< 0,08 *г* Co в присутствии Ni); большие кол-ва Co лучше определять в форме $Co(C_7H_6ON)_2$. β-Нитрозо-α-нафтоловый метод дает точные результаты в присутствии < 0,13 *г* Ni. Потенциометрич. определению Co прямым и обратным титрованием р-ром $K_3Fe(CN)_6$ не мешают большие кол-ва Fe. Разработаны гравиметрич. метод определения Co в форме $[C_{10}H_6O(NO)]_3Co \cdot 2H_2O$ в присутствии Ni, Cr, Mn, As и новый йодометрич. метод с использованием $CHCl_3$ и крахмала в качестве индикатора. Не мешают Ni, Cu, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Cr^{6+}, W^{6+} и As^{5+}. Н. Чудинова

67297. Определение кобальта методом дифференциальной спектрофотометрии. Оливейра-Медич (Determinação de cobalto por espectrofotometria diferencial. Oliveira Meditsch Jorge de), Rev. quím. industr., 1957, 26, № 306, 25—26, 33 (порт.)

Анализируемый р-р $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, содержащий 1,30—1,33 *г* Co, выпаривают с 20 *мл* разб. HNO_3 (1 : 1) и 15 *мл* 60%-ной $HClO_4$ до появления густых белых паров $HClO_4$, остаток кипятят в течение 5 мин. с 50 *мл* воды, р-р охлаждают, разбавляют водой до 200 *мл* и спектрофотометрируют при 510 *мμ*. При анализе чистого $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ошибка определения Co колеблется от —0,04 до +0,02%. Определению мешают ионы Cr, обнаруживающие более сильное светопоглощение при указанной длине волны; не мешают Ni, Cu и Fe. Н. Туркевич

67298. Применение α-пиколиновой и хинальдиновой кислот для отделения и титриметрического определения палладия. Маджумдар, Сен-Гупта (α-Picolinic acid and quinaldinic acid in the separation and volumetric determination of palladium. Majumdar A. K., Sen Gupta J. G.), Z. analyt. Chem., 1958, 161, № 3, 179—181 (англ.)

Описан метод, основанный на осаждении Pd(2+) α-пиколиновой или хинальдиновой к-тами, растворении осадка в р-ре KCN и оттитровывании непрореагировавшего CN^- р-ром $AgNO_3$. Из анализируемого р-ра Pd(2+) осаждают отнейтрализованным карбонатом Na, 1%-ным р-ром α-пиколиновой к-ты или 2%-ным р-ром хинальдиновой к-ты. Выделившийся осадок промывают, отфильтровывают, смывают с фильтра горячей водой и растворяют в избытке стандартного р-ра KCN. К полученному р-ру добавляют 5 *мл* NH_4OH (1 : 1), 3 *мл* 10%-ного р-ра KJ (в качестве индикатора) и титруют избыток CN^- р-ром $AgNO_3$ до появления мути AgJ. При осаждении α-пиколиновой к-той описанным методом можно достаточно точно определить 2—15 *мг* Pd. При осаждении хинальдиновой к-той удается надежно определить 2—8 *мг* Pd. В случае больших кол-в Pd получаются заниженные результаты. Н. Полянский

67299. Применение α-пиколиновой и хинальдиновой кислот для отделения и комплексометрического определения палладия. Маджумдар, Сен-Гупта (α-Picolinic acid and quinaldinic acid in the separation and complexometric determination of palladium. Majumdar A. K., Sen Gupta J. G.), Z. analyt. Chem., 1958, 161, № 3, 181—183 (англ.)

Описан метод, основанный на осаждении Pd(2+) α-пиколиновой или хинальдиновой к-тами, растворении выделившегося осадка в р-ре $K_2Ni(CN)_4$ и оттитровывания освободившегося при этом Ni^{2+} комплексоном III. Из анализируемого р-ра Pd(2+) осаждают нейтрализованным карбонатом Na, 1%-ным р-ром α-пиколиновой к-ты или 2%-ным р-ром хинальдиновой к-ты, выделившийся осадок промывают и отфильтровывают. α-Пиколинат растворяют при нагревании в эквивалентном или несколько большем кол-ве р-ра $K_2Ni(CN_4)$ (Flaschka H., Huditz F., Z. analyt., Chem.,

1952/53, 137, 104), к охлажд. р-ру добавляют 5 *мл* NH_4OH (1 : 1) и 0,2 *г* твердого индикатора, приготовленного смешением 0,1 *г* мурексида с 20 *г* тонкоизмельченной NaCl, и титруют стандартным р-ром комплексона III (5,5 *г* комплексона III в 1 *л*). Хинальдинат Pd(2+) растворяют в небольшом избытке р-ра $K_2Ni(CN)_4$ при кипячении, к р-ру добавляют 5 *мл* NH_4OH (1 : 1) и 1—3 *г* NH_4Cl (для предотвращения осаждения хинальдината Ni) и титруют выделившийся Ni^{2+} вышеописанным способом. Относительная ошибка определения 0,93—13,96 *мг* Pd $\leqslant$ 0,5%.

Н. Полянский

67300. Спектрофотометрическое определение малых количеств бора с помощью куркумина. Часть III. Изучение условия определения малых количеств бора в графите, применяемом в ядерной технике. Мураки, Хииро, Фукуда, Миядэ (Muraki Isao, Hiiro Kazuo, Fukuda Hideko, Miyade Eimei), Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1958, **9**, № 1, 40—45 (японск.; рез. англ.)

С целью определения малых кол-в В в графите с помощью куркумина после сплавления анализируемой пробы с $Ca(OH)_2$ и выделения В отгонкой в форме борнометилового эфира изучены некоторые условия проведения анализа: т-ра и продолжительность разложения пробы графита в присутствии $Ca(OH)_2$, эффективность H_3PO_4 в качестве обезвоживающего средства, влияние присутствия воды в колбе для отгонки В в форме борнометилового эфира, влияние УФ-лучей, т-ры выпаривания и других факторов на развитие окраски В с куркумином. На основании полученных результатов установлено, что оптимальной т-рой разложения пробы графита является 900°. H_3PO_4 в качестве обезвоживающего средства при отгонке В обладает такой же эффективностью, что и H_2SO_4. Содержание воды в колбе с 10 *мл* CH_3OH и 4 *мл* конц. H_2SO_4 не должно превышать 1,5 *мл*. УФ-лучи оказывают ощутимое влияние на развитие окраски В с куркумином. Часть II см. РЖХим, 1958, 57194.

Резюме авторов

67301. Определение аммиачного азота в удобрениях методом титрования. Сато, Нинаки (Sato Takumi, Ninaki Midori), Ногё гидзюцу кэнкюсё хококу, Bull. Nat. Inst. Agric. Sci., 1957, **B**, № 7, 1—29 (японск.; рез. англ.)

Описан метод, основанный на связывании NH_3 в форме $(NH_2)_6N_4$. В присутствии в анализируемой пробе PO_4^{3-} последний удаляют в форме колл. $AlPO_4$. При анализе к р-ру пробы прибавляют $\sim$ 40 *мл* р-ра KCl (75 *г/л*), перемешивают 30 мин., вводят р-р $AlCl_3$ (241 *г* гексагидрата в 1 *л* р-ра; по 3 *мл* р-ра $AlCl_3$ на 0,1 *г* P_2O_5) и по каплям р-р KOH (168 *г/л*), разбавляют водой до 500 *мл*, перемешивают и фильтруют. К 100 *мл* полученного фильтрата прибавляют индикатор метиловый красный, доводят окраску р-ра до бледно-розовой, добавляют 10 *мл* р-ра CH_2O (формалин с конц-ией $>$37% разбавляют водой, 1 : 1), несколько капель индикатора бромтимолового синего и титруют $\sim$ 0,17 или 0,1 н. р-ром NaOH до перехода зеленой окраски р-ра в синюю. Параллельно ведут контрольный опыт. Метод дает достаточно точные результаты и применим для анализа сложных удобрений.

Т. Леви

67302. К титриметрическому определению сурьмы. Даукшас К., Нарушкевичус Л. (Apie volumetrini stibio nustatyma. Daukšas K., Naruškevičius L.), Уч. зап. Вильнюсск. ун-т. Сер. матем., физ. и хим. н., Mokslo darbai. Vilniaus univ. Matem. fiz. ir chem. mokslų ser., 1957, **7**, 161—168 (лит.; рез. русск.)

Разработаны три новых метода определения Sb: потенциометрич. титрование Sb(3+) йодом в щел. среде с использованием обычного потенциометра или биметаллич. пары и потенциометрич. титрование Sb(5+) р-ром $SnCl_2$ в кислой среде (60 *мл* конц. HCl на 100 *мл* титруемого р-ра). Титрованию Sb йодом не мешает Cu, но мешают Pb, Sn, Bi, Fe и As. Титрованию Sb р-ром $SnCl_2$ не мешают все указанные металлы в отдельности. Определение Sb описанными методами возможно при одновременном присутствии Sb, Sn, Bi, Fe, As или Sb, Sn, Bi, Fe, Pb и Cu.

Н. Чудинова

67303. Определение кислорода в бериллии микрометодом вакуум-плавления. Бут, Паркер (The determination of oxygen in beryllium by the micro vacuum fusion method. Booth E., Parker A.), Analyst, 1958, **83**, № 985, 241—242 (англ.)

Для определения О в палочкообразном Be смесь 20—30 *мг* анализируемого в-ва с 3 *г* Pt и 60—70 *мг* Sn-фольги (которую добавляют для понижения испарения Be) нагревают в ранее описанной аппаратуре (РЖХим, 1957, 54668) до 1950 ± 20°. В образце, который по данным хим. анализа содержит 0,31% О, этим методом найдено 0,30% О. Для получения надежных результатов анализируют серию из 6—8 образцов. Метод с успехом применен также для определения О в порошкообразном Be. В исследованном образце найдено 0,85% О против 0,83% по данным хим. анализа.

Н. Полянский

67304. Влияние подготовки колчедана при аналитическом определении в нем сульфидной серы по ГОСТу 444-51. Кельман Ф. Н., Дробинская Г. Л., Научно-техн. информ. бюл. Научн. ин-т по удобр. и инсектофунгисидам, 1957 (1958), № 7—8, 11—14

Установлено, что крупность частиц колчедана (К) в пределах 60—200 меш на результаты определения S в пробах К влияния не оказывает. Потерь S при длительном растирании К (до 100 мин.) не происходит. Содержание S в различных фракциях К обратно пропорционально размерам частиц К во фракции К: чем мельче фракция, тем больше в ней содержится S. Установлено, что основным фактором, обусловливающим расхождение результатов анализа К, является подготовка проб К для анализа. Дана рекомендация по подготовке проб К для определения в них сульфидной S по ГОСТ 444-51.

Резюме авторов

67305. Титриметрическое определение серы в пирите с использованием ионообменников. Кшир, Янковский, Фольпрахт (Odměrné stanovení síry v pyritu za užití měniče iontů. Kšír Otakar, Jankovský Josef, Follpracht Karel), Rudy, 1958, **6**, № 2, P1—P3 (чешск.; рез. русск., англ.)

Описан быстрый метод определения S в пирите. Анализируемую пробу растворяют в царской водке, мешающие катионы отделяют с помощью катионита FN и SO_4^{2-} определяют титрованием р-ром $BaCl_2$ в среде 50%-ного CH_3OH с использованием ализаринсульфоната Na в качестве индикатора.

Резюме авторов

67306. Разделение сульфат- и теллурат-ионов с помощью ионообменных смол. Кимура, Икэда, Инарида, Каваниси (Kimura Kenjiro, Ikeda Nagao, Inarida Mariko, Kawanishi Haruko), Бунсэки кагаку, Bynseki kagaku, Japan Analyst, 1958, **7**, № 2, 73—76 (японск.; рез. англ.)

Описан метод, основанный на пропускании нейтр. или слабосолянокислого ($<$0,1 н.) анализируемого р-ра через колонку с амберлитом IRA-400 в Cl-форме. При этом ионы SO_4^{2-} количественно задерживаются смолой, а ионы TeO_4^{2-} проходят через колонку. После промывания колонки водой ионы SO_4^{2-} элюируют 10%-ным р-ром NaCl. Метод использован для выделения и обнаружения изотопа S^{35} в золе с о-ва Бикини. С этой целью анализируемую золу обрабатывают

0,2 н. р-ром HCl и полученный р-р пропускают через колонку с амберлитом IR-120 в Н-форме. К прошедшему через колонку р-ру добавляют в качестве носителя по 10 *мг* J−, Ru, Te и SO_4^{2-}. Добавлением к р-ру HNO_3 до конц-ии 3 *г-экв/л* и последующим кипячением достигается удаление J_2; кипячением с $HClO_4$ удаляют RuO_4. Из полученного остатка выделяют $BaSO_4$, который затем сплавляют с Na_2CO_3. Плав обрабатывают водой и полученный р-р пропускают через колонку с амберлитом IRA-400 в Cl-форме. Фильтрат отбрасывают, а колонку элюируют 2 н. р-ром HCl и из элюата осаждают $BaSO_4$. В осадке $BaSO_4$ по величине периода полураспада и энергии β-излучения идентифицирован S^{35}. Н. Полянский

67307. Меркурометрическое определение фторида в дестилляте. В и н н и к М. М., Научно-техн. информ. бюл. Научн. ин-т по удобр. и инсектофунгисидам, 1957 (1958), № 9, 45—48

Разработан новый метод определения F в апатитах, фосфоритах, суперфосфатах и других материалах, основанный на отгонке F в форме H_2SiF_6, осаждении в форме PbFCl и на последующем меркуриметрич. титровании избытка Cl^-. К анализируемой пробе (0,1 *г* CaF_2, NaF, K_2SiF_6; 1,8—2 *г* апатита и фосфорита; 3,5 *г* суперфосфата), не содержащей органич. в-в и S, прибавляют кварцевый песок и отгоняют H_2SiF_6. К дистилляту прибавляют 100 *мл* 0,1 н. титрованного р-ра NaCl, разбавляют водой до 200 *мл* и устанавливают pH р-ра разб. HNO_3 и NaOH по бромфеноловому синему так, чтобы от 1 капли р-ра NaOH окраска переходила в синюю. Прибавляют 1 *мл* конц. HNO_3, 5 *г* $Pb(NO_3)_2$, нагревают на водяной бане, выдерживают 10—12 час. при комнатной т-ре, разбавляют водой до 250 *мл*, фильтруют, аликвотную порцию фильтрата подкисляют и титруют 0,1 н. р-ром $Hg_2(NO_3)_2$; перед концом титрования прибавляют индикатор дифенилкарбазон. Ошибка определения 0,1—0,3%. Недостатком метода является его сравнительно большая продолжительность. Н. Чудинова

67308. Амперометрическое определение хлор-иона в растворах сульфатов меди и цинка. С о н г и н а О. А., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 3, 273—275

Разработан быстрый точный метод определения 4—1750 *мг/л* Cl^- в р-рах $CuSO_4$ и $ZnSO_4$ амперометрич. титрованием 0,1 *М* или при малом содержании Cl^- 0,01 *М* р-ром $AgNO_3$ с Pt-вращающимся электродом при + 0,4 *в* по отношению к меркур-йодидному или при 0,15 *в* по отношению к Hg_2Cl_2-электроду. В этих условиях Cu не восстанавливается на Pt-электроде и не мешает определению Cl^-. Перед титрованием к р-ру прибавляют 2—3 капли 0,1%-ного р-ра желатины; удаление O_2 не требуется. Н. Чудинова

67309. Капельное открытие перхлората. Ф е й г л ь, Г о л ь д ш т е й н (Detection of perchlorate in spot test analysis. F e i g l F r i t z, G o l d s t e i n D a v i d), Microchem. J., 1958, 2, № 1, 105—108 (англ.)

Описан метод, основанный на изменении окраски тиокетона Михлера (I) или смеси флуоресцеина (II) с KBr при действии атомарного Cl, выделяющегося при сплавлении перхлоратов щел. металлов с $CdCl_2$. Реактивную бумажку (РБ) на основе I готовят импрегнированием полосок беззольного фильтра 0,1%-ным бензольным р-ром I. Флуоресцеин-бромидную РБ готовят импрегнированием полосок фильтра слабощел. р-ром, содержащим 0,1 *г* II и 0,5—0,8 *г* KBr. РБ после импрегнирования высушивают; РБ на основе II перед употреблением увлажняют. Обе РБ имеют желтый цвет. При выполнении анализа в пробирку размером 5 × 0,7 *см* вводят на 1 каплю анализируемого р-ра и 1 каплю 2%-ного р-ра $CdCl_2$, остаток выпаривают досуха и нагревают 10 мин. при 160° для удаления связанной воды. Пробирку с безводн. солями нагревают до т-ры плавления $CdCl_2$, предварительно поместив над ее отверстием РБ. В присутствии ClO_4^- окраска РБ с I меняется на синюю, с II — на красную. РБ с I позволяет обнаружить 1 γ ClO_4^-, с II 5 γ ClO_4^-. Хлораты и нитраты мешают определению ClO_4^- и потому должны быть предварительно удалены выпариванием досуха пробы анализируемого в-ва с конц. HCl. После такой обработки удается обнаружить 1 γ ClO_4^- в присутствии 1000 γ нитрата или хлората. Н. Полянский

67310. Колориметрическое определение йодат-иона с применением α-нафтиламина. В о р о б ь е в А. С., Уч. зап. Удмуртск. гос. пед. ин-т, 1957, вып. 11, 150—154

Разработан новый колориметрич. метод определения JO_3^-, основанный на р-ции JO_3^- с α-нафтиламином (I). Механизм этой р-ции, по мнению автора, сводится к двум процессам: окислению I посредством JO_3^- и галоидированию полученного продукта окисления с образованием 8-йод-1,4-нафтохинона, окрашенного в желтый цвет. При определении JO_3^- в колориметрич. цилиндры наливали определенный объем 0,15%-ного р-ра I (к 0,15 *г* I прибавляли 75 *мл* 96%-ного C_2H_5OH и 25 *мл* H_2SO_4, 2 : 1) и соответствующее кол-во 0,1 н. KJO_3, перемешивали, выдерживали 10 мин. и колориметрировали в колориметре Дюбоска. Определяемый минимум JO_3^- 0,1 *мл* 0,1 н. KJO_3 или 0,0003567 *г* KJO_3 при предельном разбавлении 1 : 14 000. Определению мешают BrO_3^-, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, NO_2^-, BrO^-, ClO^- и JO^-; не мешают ClO_3^- и H_2O_2. Ф. Судаков

67311. Определение йодат- и перйодат-ионов при их совместном присутствии. С е к е р е ш, К а р д о ш, Р а д и (Über die Bestimmung der Jodat- und Perjodationen nebeneinander. S z e k e r e s L., K a r d o s E., R a d y M.), Z, analyt. Chem., 1958, 160, № 6, 401—403 (нем.)

При совместном определении JO_3^- и JO_4^- в одной аликвотной порции анализируемого р-ра йодометрически определяют JO_3, а в другой порции — сумму JO_3^- и JO_4^- после восстановления JO_4^- до JO_3^- бромидом в среде HCl. К 10—25 *мл* ∼0,1 н. анализируемого р-ра прибавляют 5,0 — 12,5 *мл* 2 н. HCl и 1—2 *г* KBr, полученный р-р (∼0,6 н. по к-те) выдерживают 3—10 мин. и затем нейтрализуют 2 н. р-ром NaOH. Выделившийся Br_2 переводят в Br^-, для чего р-р подщелачивают с помощью 2—5 *г* $NaHCO_3$, прибавляют 10—25 *мл* C_2H_5OH, выдерживают 15 мин. на водяной бане (в случае необходимости добавляют немного воды), подкисляют 20%-ной HCl, прибавляют 10—25 *мл* 2%-ного р-ра KJ и титруют 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Кол-во JO_4^- определяют по разности. Метод прост и точен. Н. Чудинова

67312. Броматометрия. II. Определение гидразина при помощи титрованного раствора бромата калия. С е к е р е ш, Ш у г а р, П а п (Bemerkungen zu bromatometrischen Messungen. II. Hydrazinbestimmung mit Kaliumbromatmaßlösung. S z e k e r e s L., S u g a r E., P a p E.), Z. analyt. Chem., 1958, 161, № 1, 38—40 (нем.)

Описан косвенный метод определения N_2H_4, основанный на количественно протекающей в кислой среде (0,1 н. по HCl) р-ции окисления $3N_2H_4 + H_2SO_4 + 2KBrO_3 = 3N_2 + 6H_2O + K_2SO_4 + 2HBr$. В качестве обратимого индикатора применяют йодокрахмальную смесь. К 10 *мл* 0,1 н. $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ добавляют 50 *мл* 1 н. HCl, 1 *мл* р-ра крахмала и 1 каплю 0,1 н. щел. р-ра йода и титруют 0,1 н. р-ром $KBrO_3$. Перед конечной точкой синяя окраска титруемого р-ра изменяется в фиолетовую, а в конечной точке р-р полностью обесцвечивается. Проверка метода йодометрич. титрованием избытка $KBrO_3$ показала удовлетворительную точность метода; определенное при этом среднее

кол-во N_2H_4 в 10 *мл* 0,1 н. $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ соответствовало 9,98 *мл* 0,1 н. $KBrO_3$. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 57200. Т. Леви

67313. **Ванадатометрия. Определение гидроксиламина с использованием сульфата меди в качестве катализатора. Говда, Бхаскара-Рао, Гопала-Рао** (Vanadametry. Determination of hydroxylamine. Use of copper sulphate as catalyst. Gowda H. S., Bhaskara Rao K., Gopala Rao G.), Z. analyt. Chem., 1958, 160, № 2, 117—120 (англ.)

Установлено, что в среде 5—6 н. HCl в присутствии $CuSO_4$ в качестве катализатора $NaVO_3$ быстро и количественно окисляет NH_2OH до N_2O даже при комнатной т-ре. $(NH_4)_2MoO_4$ и JCl в качестве катализаторов неэффективны. Окисление NH_2OH ванадатом в среде H_2SO_4 не проходит количественно ни с образованием только N_2, ни с образованием только N_2O: хотя главным продуктом р-ции является N_2, но всегда наблюдается одновременное образование N_2O и других соединений. При определении $NH_2OH \cdot HCl$ к анализируемому р-ру прибавляют избыток 0,05 н. $NaVO_3$, 1 *мл* 5%-ного р-ра $CuSO_4$ и конц. HCl до общей кислотности р-ра 5—6 н., выдерживают ~ 10 мин. при комнатной т-ре и избыток $NaVO_3$ оттитровывают р-ром соли Мора в присутствии N-фенилантраниловой к-ты в качестве индикатора (РЖХим, 1957, 69095). Ф. Судаков

67314. **Фазовый анализ железных руд. III. Селективное растворение магнетита в присутствии гематита. Пинчук Н. Х., Морачевский Ю. В.**, Вестн. Ленингр. ун-та, 1958, № 4, 126—133 (рез. англ.)

Исследован переход в р-р магнетита (I) и гематита (II) с целью нахождения условий селективного растворения I. В основу исследований положен ранее экспериментально подтвержденный вывод (РЖХим, 1956, 78506; 1957, 30256, 34742), что селективное растворение I в H_3PO_4 при обработке ею смеси I и II возможно лишь при условии, если Fe(2+) I окисляется в р-ре до Fe(3+) перманганатом. Мешающее влияние Fe(2+) устраняли добавкой окислителя ($KMnO_4$, H_2O_2) или комплексообразующего реактива. Образцы минералов (один образец I и 7 образцов II) растирали до —200 + 250 меш и очищали от примесей на электромагнитном сепараторе БИТ-2; обработанные таким образом образцы содержали 92—96% основного в-ва. В качестве р-рителей использовали: H_3PO_4 (уд. в. 1,70), разбавленная 1%-ной HCl в соотношении 1 : 1 (р-ритель А), и H_3PO_4 (уд. в. 1,70), разбавленная водой в соотношении 1 : 1 (р-ритель Б). 0,2—0,3 *г* смесей минералов обрабатывали р-рителями А или Б (10 *мл*) с добавками окислителя или комплексообразующего реактива, в течение 5 мин. на кипящей водяной бане. При использовании р-рителя А найдены такие добавки окислителя ($KMnO_4$ или H_2O_2), при которых полностью переходит в р-р I и практически не растворяется II; однако воспроизводимость результатов в этом случае невысока. При использовании р-рителя А, а затем р-рителя Б с добавкой винной к-ты (комплексообразующий реактив для Fe^{2+}), I количественно переходит в р-р, а II практически нацело остается в осадке. Приведена методика определения I. Указано, что при определении I в рудах новых месторождений следует на образцах I и II убедиться в применимости этой методики. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 34742. Н. Солнцев

67315. **Определение кремния, алюминия и натрия в вулканических породах активационным методом. Браунелл, Брамадат, Кнутсон, Тернок** (Induced radiation analysis for silicon, aluminum and sodium in igneous rocks. Brownell G. M., Bramadat K., Knutson R. A., Turnock A. C.), Trans. Roy. Soc. Canada, 1957, Sec. 4, 51, June, 19—31 (англ.)

При определении Si, Al и Na в вулканич. породах по изотопам Si^{31}, Al^{28} и Na^{24} 300 *г* анализируемой пробы облучали на Po-Be-источнике медленными или быстрыми нейтронами. В качестве стандарта использовали породу известного состава. Измерение активности производили на спинтилляционном γ-анализаторе без хим. разложения пробы. Относительная ошибка определения Si 2,5%, Al 6,0% и Na 15%. Л. Сазонов

67316. **Об устранении влияния некоторых мешающих факторов на результаты спектрального анализа металлов и сплавов. Мальцев М. Г., Таганов К. И.**, Инж.-физ. ж., 1958, 1, № 3, 56—61

На примере анализа сталей 38ХМЮА, ХВ, IХ18Н9Т, бронзы ОС—5—25, сплава АЛНИ и серого чугуна показана возможность устранения влияния термич. обработки, способа отливки и отдельных элементов на точность анализа при контактно-электроискровом способе отбора проб (КЭИОП). Если при обычном методе возбуждения спектров сплавов в ряде случаев наблюдается беспорядочное расположение точек на координатной плоскости, то при отборе проб методом КЭИОП получаются прямолинейные градуировочные графики при хорошей концентрационной чувствительности. Пробы отбирают в течение нескольких минут описанной ранее (РЖМет, 1956, 8263) переносной установкой на Cu-электрод, заточенный на полусферу. Спектры возбуждают в дуге переменного тока при 4 *а* без обжига и регистрируют на среднем спектрографе. Установлено, что при КЭИОП продукты переноса и исходный сплав имеют близкий состав. Тонкий слой металла, перенесенного на Cu-электрод, сгорает полностью в процессе экспозиции. Кратко обсуждаются процессы, возникающие на границе раздела двух разнородных проводников тока при КЭИОП. Г. Кибисов

67317. **Значение и определение бора и циркония в стали. Хёпфнер** (Bedeutung und Bestimmung von Bor und Zirkonium im Stahl. Höpfner Gerhard), Lab.-Praxis, 1958, 10, № 2, 19—24, № 3, 39—42 (нем.) Обзор. Библ. 78 назв. Ф. Судаков

67318. **Определение углерода и серы в сталях и ферросплавах методом сожжения при помощи ВЧ-генераторов. Эльг** (Kol- och svavelbestämning i stål och ferrolegeringar genom förbränning med högfrekvensgeneratorer. Elgh Bernt), Teknika (Sver.), 1958, № 1, 10—12 (шведск.)

Описано применение прибора, состоящего из ВЧ-генератора, газометра, системы поглотителей и титриметра, для быстрого определения S и C в сталях и ферросплавах. Навеску анализируемого материала 1—2 *г* помещают в керамич. лодочку (40 × 13 × 13 *мм*), которую вводят в кварцевую трубку (300 × 36/29 *мм*) и нагревают при помощи ВЧ-генератора (~ 1,7 *ква*, 10 *Мгц*) в течение 1,5—2 мин. Образующийся SO_2 пропускают через газометр (снабженный адсорбером с р-ром KOH для поглощения CO_2), поглощают р-ром крахмала и определяют йодометрич. титрованием. CO_2 определяют гравиметрически. Продолжительность определения S ~ 3 мин. Т. Леви

67319. **К определению FeO, MnO и растворенных газов в железе. Шиха** (Příspěvek k určení FeO, MnO a rozpuštěných plynů v železe. Sícha Miroslav), Hutnické listy, 1958, 13, № 2, 185—192 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

При проверке возможности электролитич. выделения свободных FeO и MnO в стали установлено, что в изученных условиях колич. выделение FeO и MnO невозможно. Установлено также, что при разложении остатков после электролиза хлорированием в вакууме происходят значительные потери исследуемых в-в. Общее кол-во FeO и MnO можно определить методом фракционированной вакуумной экстракции проб с присадкой олова или графита. В газах, выделенных из серого доменного и литейного чугунов при их нагре-

вании в вакууме до 600°, установлено присутствие CH_4, содержащего в среднем $\sim 45\%$ общего кол-ва H в чугуне. Присутствие CH_4 является причиной низкой диффузионной способности H в сером литейном чугуне. Резюме автора

67320. Новый метод определения газа, растворенного в алюминии. Трипало (Novi postupak za odretivanje plina rastopljenog u Al. Tripalo Aleksandar), Tehn. pregl., 1957, 9, № 2, 55—59 (сербо-хорв.; рез. англ., нем., франц., итал.)

Обсуждаются различные методы определения газа, растворенного в алюминии (0,17 *мл* на 100 *г* металла). При малом содержании растворенного газа и значительном кол-ве адсорбированного газа достаточно точные результаты дают некоторые ранее описанные методы (Röntgen P., Braun H., Metallwirt., 1932, 11, 459; Röntgen P., Möller F., Metallwirt., 1934, 13, 81). Установлено, что содержание газа не зависит от характера поверхности металла. Новый метод Дардела (Dargel. Диссертация, Берлин, 1945) основан на существовании зависимости между кол-вом адсорбированного газа (равномерно распределенного по всей пробе) и кол-вом H_2 (которое может быть измерено). В основу расчетов положено ур-ние Зивертса: $m = K_S \sqrt{P_{H_2}}$, где P_{H_2} — парц. давление H_2. Этот метод дает при колебаниях т-ры $\pm 5°$ ошибку порядка 10—15%. Приведены данные, полученные этим методом для различных Al-содержащих сплавов. Т. Леви

67321. Спектральное определение железа и магния в металлическом титане. Ото, Мацумото (Oto Yoshichika, Matsumoto Chujo), Котё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 6, 689—691 (японск.)

Ti переводят в р-р, спектр которого возбуждают в конденсированной искре с применением графитовых пористых чашечных электродов. Анализ производят по линиям (в A): Mg 2795,5 — Ti 2841,9 и Fe 2599,4 — Ti 2572,7 в средах конц-ий Fe 0,01—0,5 и Mg 0,01—0,7%. Ким Су Ен

67322. Полуколичественное определение следовых количеств натрия, калия и магния в висмуте и висмутово-урановых сплавах. Уэбб (The semiquantitative determination of traces of sodium, potassium and magnesium in bismuth and bismuth-uranium alloys. Webb R. J. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1958, N C/R2116, 7 pp., ill.) (англ.)

Разработан метод определения $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}\%$ K, Na и Mg в металлич. висмуте и Bi-U-сплавах. Около 1 *г* образца растворяют в миним. кол-ве HNO_3, выпаривают и прокаливают при 600°. Полученную Bi_2O_3 измельчают в агатовой ступке и 100 *мг* полученного порошка помещают в отверстие угольного электрода, заточенного в виде чашки. Спектры возбуждают в дуге постоянного тока (8 *а*) при испарении в-ва из анода и фотографируют на спектрографе средней дисперсии в течение 45 сек. Величину аналитич. промежутка поддерживают 4 *мм*. Электроды предварительно обжигают в течение 15 сек. Спектры образца сравнивают визуально со спектрами синтетич. эталонов. Чувствительность анализа по резонансным линиям для K и Mg $1 \cdot 10^{-4}\%$, для Na $2 \cdot 10^{-4}\%$. Б. Львов

67323. Спектральное определение ниобия и титана в технической танталовой кислоте. Йордан, Пикард (Die spektrochemische Bestimmung von Niob und Titan in technischer Tantalsäure. Jordan K., Picard K.), Techn. Mitt. Krupp, 1957, 15, № 7, 203—207 (нем.)

Эталоны готовят в виде таблеток, спрессованных под давл. 50 *кг/см²* и содержащих каждая 1 *г* смеси из Nb_2O_5, Ta_2O_5 и 250 *мг* графитового порошка. Спектры возбуждают в разряде низковольтной искры при емкости 2640 *μф* и самоиндукции 5 *мгн* и фотографируют на спектрографе фирмы *Jarrell-Ash* с дифракционной решеткой с 600 штрихами на 1 *мм*. Аналитич. линии Nb 3098,47 — Ta 3098,0 A. Градуировочные графики строят в координатах $\lg(I_{(ан.)}I_{(ср.)})$, lg *c*. При 10-кратном определении Nb_2O_5 в пределах конц-ий 2,0—20% ошибка анализа ± 3%. В случае одновременного присутствия всех трех элементов (Nb, Ta и Ti) определение TiO_2 в пределах конц-ий 0,1—3% проводят при тех же условиях, что и для Nb_2O_5, по линиям Ti 3017,19 — Ta 3098,0 A. Относительная ошибка при 15%-кратном определении ± 5%. Т. Гуревич

67324 С. Методы химического анализа, применяемые для текущего контроля металлургического производства. Чугуны (Méthodes d'analyses chimiques destinées au controle courant en fonderie. Fontes. Paris, Commiss. techn. labs Centre techn. ind. fonderie, 1954, 150 p.) (франц.)

Описаны методики подготовки проб для анализа, методики определения Cu (гравиметрически с помощью салицилальдоксима и колориметрически в форме аммиачного комплекса), Ti (колориметрически в форме надтитановой к-ты), V (титрованием солью Мора после окисления V до V (5+) перманганатом K), Cr (колориметрически с помощью дифенилкарбазида и титрованием солью Мора и перманганатом K в двух вариантах: после разложения пробы хлорной к-той и после разложения пробы смесью $H_2SO_4 + HNO_3$), Mo (колориметрически с помощью роданида и гравиметрически с помощью α-бензоиноксима), Mn (титрованием арсенитом Na после окисления Mn до MnO_4^- персульфатом аммония и титрованием перманганатом K после выделения MnO_2 и последующего его восстановления титрованием р-ром соли Мора), Ni (гравиметрически с помощью диметилглиоксима и титрованием цианидным методом), C (общий и графитовый — методом сожжения), Si (гравиметрически в форме SiO_2 в трех вариантах: после разложения пробы хлорной к-той, после разложения пробы смесью $H_2SO_4 + HNO_3$ и с применением желатины для флокуляции H_2SiO_3), P (алкалиметрически), S (йодометрически после отгонки в форме H_2S), а также методика совместного определения Si, Mn и P, рекомендованные технич. комиссией при лабораториях технич. центра металлургич. пром-сти Франции. Ф. Судаков

67325 С. Методы химического анализа, применяемые для текущего контроля металлургического производства. Сплавы меди (Méthodes d'analyses chimiques destinées au controle courant en fonderie. Alliages cuivreux. Paris, Commiss. techn. labs Centre techn. ind. fonderie, 1955, 1957, 70 p.) (франц.)

Описаны методики определения Cu (колориметрически с помощью диэтилдитиокарбамината Na), Sn (титрованием броматом K после отделения с помощью $Fe(OH)_3$ или MnO_2, Zn (титрованием комплексоном III и колориметрически с помощью дитизона), Fe (колориметрически и фотометрически с помощью *o*-фенантролина), Ni (гравиметрически, колориметрически и фотометрически с помощью диметилглиоксима), Sb (колориметрически и фотометрически в форме $KSbJ_4$), Al (гравиметрически с помощью оксихинолина после отделения с помощью бензоата аммония), Mn (фотометрически с помощью KJO_4), S (комбинированным методом сожжения и ацидиметрии), а также методики совместного полярографич. определения Cd, Ni и Zn и совместного электролитич. определения Cu и Pb, рекомендованные технич. комиссией при лабораториях технич. центра металлургич. пром-сти Франции. Ф. Судаков

67326 С. **Методы химического анализа, применяемые для текущего контроля металлургического производства. Алюминий и его сплавы** (Méthode d'analysis chimiques destinées au controle courant en fonderie. Aluminium et ses alliages. Paris, Commiss. techn. labs Centre techn. ind. fonderie, 1953, 1956, 18 p.) (франц.)

Описаны методики определения Cu (колориметрически с помощью диэтилдитиокарбамината Na), Pb (колориметрически с помощью дитизона) и Zn (титрованием комплексоном III), рекомендованные технич. комиссией при лабораториях технич. центра металлургич. пром-сти Франции. Ф. Судаков

67327 С. **Методы химического анализа, применяемые для текущего контроля металлургического производства. Сплавы алюминия** (Méthodes d'analyses chimiques destinées au controle courant en fonderie. Alliages d'aluminium. Paris, Commiss. techn. labs Centre techn. ind. fonderie, 1953, 40 p., ill.) (франц.)

Описаны методики совместного определения Si (гравиметрически в форме SiO_2 после разложения пробы хлорной к-той), Cu (электролитически и колориметрически с помощью дилдитиокарбаминаты Na), Pb (электролитически и колориметрически с помощью дитизона), Ni (гравиметрически с помощью диметилглиоксима), Fe (титриметрически с помощью $TiCl_3$ и колориметрически с помощью *о*-фенантролина) и Zn (гравиметрически с помощью оксихинолина), рекомендованные технич. комиссией при лабораториях технич. центра металлургич. пром-сти Франции. Ф. Судаков

См. также: Анализ неорганич. в-в: Определение: Ca и Mn в воде 67868; сероводорода 67871; фторидов в воде 67873, 67874; комплексометрич. определение цинка и бария в смеси 69284. Определение кремния в текстильных материалах 69526. Определение: остаточного азота 25659Бх; аммиака 25665Бх; Ca 25703Бх; бора в апельсинах 25704Бх; Fe в крови 25717Бх; Ca в сыворотке крови 25719Бх, 25720Бх; O_2 25740Бх

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *А. А. Черкасский*

67328. **Органическая микрохимия. Ма** (Organic microchemistry. Ma T. S.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, Part, 2, 760—765 (англ.)

Обзор. Библ. 151 назв.

67329. **Титриметрический и гравиметрический аналитические методы для определения органических соединений. Смит, Уагнер, Паттерсон** (Volumetric and gravimetric analytical methods for organic compounds. Smith Walter T., Jr, Wagner William F., Patterson John M.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, Part 2, 822—829 (англ.)

Обзор. Библ. 128 назв.

67330. **Высокочастотное титрование ионных поверхностно-активных веществ. Сакакибара, Комори** (Sakakibara Seizaburo, Komori Saburo), Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists' Soc., 1957, 6, № 5, 282—284 (японск.)

67331. **Определение степени ненасыщенности методом спектрофотометрии в ближней инфракрасной области. Годду** (Determination of unsaturation by near-infrared spectrophotometry. Goddu Robert F.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 12, 1790—1794 (англ.)

При определении степени ненасыщенности органич. соединений использованы спектрофотометры (Бекмана модель ДК-2 и Кэри, модель 14) с высокой разрешающей способностью для измерений в ближайшей ИК-области (1—3 μ). С достаточно большой избирательностью определены концевые CH_2-группы и двойные связи в *цис*-изомерах многих в-в. Наличие других ненасыщ. группировок в молекуле не мешает определению концевой метиленовой группы. Приведены величины мол. поглощения (МП) первых обертонов деф. кол. C—H концевых групп CH_2 (при 1,62 μ) и показано влияние структуры соединения на поглощение концевой группы CH_2, а также влияние типа р-рителя на поглощение этой группы в молекуле этилакрилата. Отмечено, что виниловые и винилиденовые группы поглощают аналогичным образом в ближней ИК-области; р-рители с более полярными группами обусловливают наименьшее поглощение. Измерения при 2,1 μ более чувствительны, чем измерения при 1,6 μ, но менее пригодны для функционального анализа неизвестных соединений. Точность измерения МП при 1,6 μ ± 10%. Чувствительность определения группы $=C=CH_2$ 0,01%, точность определения ± 1,2%. Метод пригоден для анализа смесей *цис*- и *транс*-изомеров и в-в, содержащих концевые ненасыщ. группы. Измерения при 1,62 и 2,10 μ дают возможность определить концевые ненасыщ. группы, в то время как измерения при 2,14 μ применимы для определения двойной связи в соединениях *цис*-конфигурации с чувствительностью ~ 1%. Приведены величины МП ряда *цис*-соединений. Т. Леви

67332. **Об автоматическом микроэлементарном анализе. Коно** (Kono Tetsuro), Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, 31, № 9, 622—625 (японск.)

67333. **О микроопределении серы по методу Циммермана. Диршерль** (Beitrag zur Mikrobestimmung des Schwefels nach Zimmermann. Dirscherl A.), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 421—426 (нем.; рез. англ., франц.)

Доказано, что повышенные результаты определения S в органич. в-вах по методу Циммермана получаются даже при кратковременно устанавливающейся слабокислой р-ции (pH ~ 5,5) смеси при окислении CdS до S, способствующей образованию JO^+ и более глубокому окислению S гипойодитом. Поэтому предложено быстро подкислять р-р до прибавления р-ра J_2. Предложенный вариант проверен на тиомочевине и амиде сульфаниловой к-ты. Ошибка определения ± 0,3%, тогда как по старому варианту ошибка достигает + 1,5%. Е. Терентьева

67334. **Новый метод определения фтора в органических соединениях в виде хлорфторида свинца. Белчер, Макдоналд** (A new lead chlorofluoride method for the determination of fluorine in organic compounds. Belcher R., Macdonald A. M. G.), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 510—519 (англ.; рез. нем., франц.)

Описан модифицированный полумикрометод (Belcher R., Tatlon J. C., Analyst, 1951, 76, 593) определения F в органич. в-вах после сплавления их с металлич. K или Na (K предпочитают в случае перфторидов и соединений, содержащих полностью фторированные кольца и цепи). F^- осаждают в виде PbClF р-ром $PbClNO_3$ (Harkins W. D., J. Amer. Chem. Soc., 1911, 33, 1818). Галоиды и N не мешают, PO_4^{3-} и S^{2-} удаляют из р-ра плава с помощью ZnO, вредное влияние AsO_4^{3-} не устранено. Навеску органич. в-ва (30—10 *мг* F) сплавляют в Ni-бомбе с металлич. K (300—500 *мг*) 1 час при 600—650°. Избыток K после сплавления разлагают водой и этанолом. Р-р фильтруют и нейтрализуют 5 н. HNO_3 с метиловым красным (если в-во содержит P и S, устанавливают pH 5 ± 0,3, прибавляют 3 капли 30%-ной CH_3COOH, 3 капли 5 н. HNO_3 и 0,8 *г* ZnO; смесь нагревают и после охлаждения отфильтровывают осадок). Р-р (80 *мл*) нагревают до кипения,

прибавляют 1 *мл* 30%-ной CH_3COOH и 50 *мл* горячего р-ра $PbClNO_3$ (10,5 *г* $PbCl_2$ и 13 *г* $Pb(NO_3)_2$ в 1 *л* кипящей дистил. воды). Смесь кипятят, охлаждают и фильтруют, осадок промывают насыщ. р-ром $PbClF$ и ацетоном, сушат при 110° и взвешивают. При содержании F 30% среднее отклонение 0,16% при максим. ошибке 0,38%. В. Мирошина

67335. Хроматографический полумикроанализ газов. XIV. Прямое определение отдельных газообразных парафинов и олефинов в бутадиене-1,3. Янак, Новак (Chromatografická semimikroanalysa plynů XIV. Přímé stanovení jednotlivých plynných parafinů a olefinů v butadienu-(1,3). Janák Jaroslav, Novák Josef), Chem. listy, 1957, **51**, № 10, 1832—1837 (чешск.)

Разработан метод газо-жидкостной распределительной хроматографии для определения примесей в технич. бутадиене (I) с помощью описанной ранее аппаратуры (РЖХим, 1954, 18572), видоизмененной следующим образом. Перед основной хроматографич. колонкой помещают дополнительную колонку, наполненную кизельгуром с нанесенным на него малеиновым ангидридом. В этой колонке, нагреваемой до 100—110°, I поглощается, а остальные примеси, частично растворимые в малеиновом ангидриде, подвергаются предварительному разделению. Окончательное разделение происходит при комнатной т-ре в основной колонке на активированном алюзиле (алюмосиликат Na), на который наносят 20% диметилформамида. Газом-носителем служит CO_2. На основной колонке снимают хроматографич. спектры газообразных углеводородов, встречающихся в качестве загрязнений в технич. бутадиене (этилен, пропан, пропилен, изобутан, *н*-бутан, *н*- и изобутилены, *транс*-бутилен, *цис*-бутилен, изопентан и *н*-пентан) и по этим спектрам определяют состав и содержание примесей в технич. I, который анализируют в том же приборе. Для определения необходимо 5—50 *мл* газа; анализ продолжается ~30 мин.; отдельные компоненты определяются с погрешностью менее ±0,02% (абсолютных). Сообщение XIII см. РЖХим, 1958, 32195. Karel Setínek

67336. Ацидиметрическое определение истинно ацетиленового водорода в органическом растворителе. Миок, Готье (Dosage acidimétrique de l'hydrogène acétylénique vrai en solvant organique. Miocque M., Gautier J. A.), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 4, 467—469 (франц.)

Ацидиметрическое определение H основано на получении в присутствии избытка $AgNO_3$ соединения $R—C{\equiv}C—AgNO_3Ag$ и титровании выделившейся HNO_3 в среде пиридина р-ром NaOH в CH_3OH. К ~5 *мл* пиридинового р-ра $AgNO_3$ (к 17 *г* $AgNO_3$ добавляют пиридин до 100 *мл*) прибавляют ~10 капель 1%-ного р-ра тимолфталеина в абс. C_2H_5OH и титруют по каплям 0,1 н. р-ром NaOH в CH_3OH до перехода окраски р-ра в бледно-голубую. Затем вводят анализируемое в-во и вновь титруют 0,1 н. р-ром NaOH до восстановления бледно-голубой окраски (в некоторых случаях до перехода окраски в зеленую). Произведено определение H в галоидопроизводных, спиртах, эфирах, аминах ряда C_2H_2, и полученные результаты сравнены с результатами ацидиметрич. метода, описанного ранее (Siggia. Quantitative organic analysis via functional groups. New York, Wiley Sons, 1954, 91 p.). Расхождение результатов в большинстве случаев ⩽ 1%. Предложенный метод неприменим для определения пропаргилового спирта, бромистого пропаргила и фенилэтилкарбинола, в присутствии которых появляется коричневая окраска. В случае производных C_2H_2, содержащих 2-й кислотный атом H (напр., кислый фталат метил-3-пентин-1-ола-3), возможно последовательное определение обоих атомов H титрованием до и после прибавления пиридинового р-ра $AgNO_3$. Т. Леви

67337. Специфический метод определения брома в производных 1-бромацетилена. Ходкевич, Кадьо (Méthode spécifique de dosage du brome dans les bromo-1-acétyléniques. Chodkiewicz Wladyslaw, Cadiot Paul), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 3, 298—299 (франц.)

Для определения брома в производных 1-бромацетилена (I) (РЖХим, 1956, 25547), весьма устойчивых к агентам гидролиза и омыления (вследствие катионного характера Br), предложены 2 варианта минерализации Br. 1. При действии: $Cu—C{\equiv}C—R'$ ($R—C{\equiv}C—Br$ + $Cu—C{\equiv}C—R'$ → $R—(C{\equiv}C)_2—R'$ + CuBr). 2. При действии соли Cu(1+) ($R—C{\equiv}C—Br + 3Cu^+$ → $R—C{\equiv}C—Cu + 2Cu^{2+} + Br^-$; $R—C{\equiv}C—Br$ + $Cu—C{\equiv}C—R$ → $R—(C{\equiv}C)_2—R$ + CuBr). 1. К ~0,001 *М* I прибавляют 10 *мл* р-ра A (25 *мл* метилбутанола + 70 *мл* 33%-ного р-ра этиламина разбавляют CH_3OH до 1 *л*) и 1 *мл* р-ра B (12,5 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 8,1 *г* $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ разбавляют водой до 1 *л*); через 5 мин. подкисляют HNO_3 и потенциометрически титруют Br^- 0,1 н. р-ром $AgNO_3$. 2. К ~ 0,001 *М* I прибавляют 10 *мл* р-ра C (50 *мл* этиламина разбавляют CH_3OH до 1 *л*) и 2 *мл* р-ра D (25 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 123 *г* $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ разбавляют водой до 1 *л*) и через 5 мин. титруют Br^- 0,1 н. р-ром $AgNO_3$. Приведены результаты анализа бромированных производных углеводородов, спиртов, ацеталей, аминов, к-т, сложных и простых эфиров и других соединений ацетиленового ряда. Установлено, что 1-й вариант более универсален, а 2-й дает иногда пониженные результаты, по-видимому, вследствие образования нерастворимых промежуточных соединений Cu(2+). Оба варианта пригодны для определения J в аналогичных в-вах, а Cl можно определять только по 2-му варианту. Т. Леви

67338. Открытие, идентификация и определение альдегидов. III. Вейбель, Андерсен, Нильсен (Études sur la détection, la caractérisation et le dosage des aldéhydes. III. Veibel Stig, Andersen Inger Grethe Krogh, Nielsen Bent Juhl), Suomen kem., 1958, **31**, № 1, B10—B13 (франц.)

Изучена применимость ранее описанного метода идентификации альдегидов (A) (Wazek A. V., Kratzl K., Ber., 1943, 76, 1209), включающего осаждение A в форме бензилтиурониевых солей α-оксисульфокислот (БТС), образующихся при взаимодействии A с $NaHSO_3$. Большинство БТС имеет т-ры плавления в узких пределах 110—120°, что мешает идентификации A (приведены т-ры плавления БТС). При изучении метода титрования БТС при помощи $HClO_4$, предложенного ранее для карбоновых к-т (РЖХим, 1955, 4024) найдено, что титруются соли, образующиеся из A, бисульфитные соединения (БС) которых имеют константу диссоциации (КД) > 10^{-4}, и не титруются соли из A, БС которых имеют КД < 10^{-4}; сделан вывод, что при этом титруется бисульфит бензилтиурония, а не соль α-оксисульфокислоты. Метод титрования избытка $HClO_4$ р-ром CH_3COONa в лед. CH_3COOH неприменим, так как избыток $HClO_4$ окисляет SO_3^{2-} до SO_4^{2-}. При подкислении р-ров Na-солей БС пиридилальдегидов осаждаются амфионы $\overset{+}{H}NC_5H_4CHOHSO_3^-$, разлагающиеся или сублимирующиеся при 160—190°; из этих A не удалось получить БТС. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 27258. Т. Леви

67339. Разделение летучих алифатических кислот методом хроматографии на бумаге. Остё, Гийом, Латюраз (Séparation des acides aliphatiques volatils par chromatographie sur papier. Osteux Roger, Guillaume Jean, Laturaze Jean), J.

Chromatogr., 1958, 1, № 1, 70—85 (франц.; рез. англ.)

Летучие алифатич. к-ты (C_1—C_6) (I) выделяют путем отгонки с паром. К 10—50 *мл* анализируемой биологич. жидкости или культуральной среды прибавляют 1 *мл* конц. H_2SO_4, 15 *мл* 10%-ного р-ра Na_2WO_4 и 15 *мл* р-ра $MgSO_4$ (500 *г/л*). Отгоняют воду до объема 25 *мл*, быстро (за 20 мин.) перегоняют с паром 250 *мл* дистиллята и определяют содержание I, при барботировании N_2, титрованием 0,1 н. р-ром NaOH в присутствии *о*-крезолсульфофталеина (II). К дистилляту прибавляют небольшое кол-во NaOH, упаривают его до 1 *мл*, удаляют Na^+ 5-минутной обработкой катионитом пермутит 50 или амберлит IR-120 в статич. условиях, собирают фильтрат I в пробирке, содержащей 1 н. р-р морфолина (III) (в кол-ве, соответствующем общему содержанию I), получая соответствующие соли III (при 0,5 *г* смолы и 1500 μ*M* I получают 10 *мл* р-ра). Соли III разделяют хроматографически в нисходящем потоке на бумаге ватман № 3; на бумагу наносят 5—20 μ*л* р-ра, нормальные I проявляют 24 часа смесью C_4H_9OH-циклогексан-пропиленгликоль-NH_4OH-III-H_2O (30 : 30 : 10 : 0,7 : 0,07 : 3,5), а изо-I — бензиловым спиртом, насыщенным 1,5 н. NH_4OH (4 суток). Хроматограммы сушат 20 мин. при ~ 20° или 10 мин. при 50° и опрыскивают р-ром, приготовленным из 0,2 *г* II, 0,3 *мг* 1 н. NaOH, 15 *мл* воды, 70 *мл* C_2H_5OH и буферного р-ра (р-р 10 *г* Na-соли веронала в 100 *мл* воды + 150 *мл* C_2H_5OH). При аммиачной подвижной фазе р-р индикатора и буферный р-р смешивают в отношении 1 : 1, при подвижной фазе, содержащей III,— в отношении 3 : 4. Окраска пятен устойчива ~ 48 час. Описанным способом открывают 0,05 μ*M* HCOOH, 0,1 μ*M* CH_3COOH, пропионовой и масляной к-т и 0,15 μ*M* валериановой и капроновой к-т. Т. Леви

67340. **Хроматографический метод и его применение для идентификации растворимых в воде органических кислот.** Буссар (La méthode chromatographique et son application à l'identification des acides organiques hydrosolubles. Boussard M.), Bull. Assoc. diplômés microbiol. Fac. pharmac. Nancy, 1958, № 70, 4—18 (франц.)

Описано разделение органич. к-т методом хроматографии на бумаге в восходящем и нисходящем потоках р-рителя. При двумерном проявлении в течение 16 час. смесью C_2H_5OH-NH_4OH-H_2O (80 : 16 : 4), а затем 12 час. насыщ. водой смесью C_3H_7OH-эвкалиптовый спирт-HCOOH (50 : 50 : 20) разделяются винная (I), лимонная (II), яблочная (III), малоновая (IV), молочная (V), янтарная (VI) и фумаровая (VII) к-ты (к-ты приведены в порядке изменения R_f). Для разделения I, II, III, IV, пировиноградной к-ты (VIII), V, VI и VII рекомендуется проявлять хроматограмму 8 час. смесью этилацетат-CH_3COOH-H_2O (3 : 1 : 1), а затем в перпендикулярном направлении 12 час. смесью C_4H_9OH-CH_3COOH-H_2O (40 : 10 : 50). Для разделения I, II, III, V, VI, α-кетоглутаровой к-ты (IX) и VII хроматограмму следует проявлять 8 час. смесью $(C_2H_5)_2O$-CH_3COOH-H_2O (13 : 1 : 1) и затем 10 час. смесью C_4H_9OH-HCOOH-H_2O (40 : 10 : 50). Для идентификации пятен к-т применяли р-ры индикаторов (бромфеноловый синий в спирт. р-ре с pH 6,7, бромкрезоловый зеленый в водно-спирт. р-ре, содержащем немного 0,1 н. NaOH, бромтимоловый синий в водно-спирт. р-ре с pH 10 и т. д.). Для разделения кетокислот предложено пользоваться ранее описанным методом (РЖХим, 1954, 37779), основанным на превращении этих к-т в их 2,4-динитрофенилгидразоны; последние экстрагируют эфиром, наносят на бумагу в виде аммиачных р-ров и проявляют 16 час. смесью *н*-C_4H_9OH-C_2H_5OH-0,5 н. NH_4OH (70 : 10 : 20). Достигнуто отчетливое разделение VIII, IX и щавелевоуксусной к-ты. Для разделения летучих к-т (HCOOH, CH_3COOH, пропионовой, масляной и валериановой) последние предварительно нейтрализовали в присутствии крезолового красного летучим основанием (NH_4OH, $(C_2H_5)_2NH$ или морфолином). Удовлетворительные результаты получены при проявлении C_4H_9OH, насыщенным 1,5 н. NH_4OH, смесью C_4H_9OH, насыщенного H_2O, и 2% $(C_2H_5)_2NH$ (смесь А) и смесью C_2H_5OH-NH_4OH-H_2O (80 : 16 : 14) (хроматографирование в восходящем потоке) или смесью C_4H_9OH-циклогексан-пропандиол-NH_4OH-морфолин-H_2O (30 : 30 : 10 : 0,7 : 0,07 : 3,5) (смесь Б) (в нисходящем потоке). HCOOH и CH_3COOH хорошо разделяются только смесями А и Б. Т. Леви

67341. **Применение анионитов для разделения и количественного определения органических кислот. Сообщения 1,2.** Рейнботе (Die Verwendung von Anionenaustauschern zur Trennung und quantitativen Bestimmung organischer Säuren. 1,2. Mitt. Reinbothe H.), Pharmazie, 1957, 12, № 11, 732—744; № 12, 812—821 (нем.)

1. Приведен обзор литературы по разделению и определению органич. к-т с помощью ионообменных смол. Подробно описаны метод градиентного элюирования и опыты разделения этим методом на сильноосновных анионитах (в форме формиатов) многокомпонентных смесей летучих и нелетучих органич. к-т. Приведена схема приборов для элюирования муравьиной к-той и отгонки ее из элюата, необходимой для анализа отдельных фракций элюата посредством алкалиметрич. титрования и применимой только для нелетучих или малолетучих к-т, напр. янтарной (I), лимонной (II), винной (III), фумаровой, малоновой (IV), аспарагиновой и глутаминовой. Для идентификации отдельных к-т в элюате и стандартизации положения отдельных к-т на концентрационной кривой рекомендуется хроматография на бумаге (проявление смесью фенола и 90%-ной HCOOH, 99 : 1) с применением разных описанных в литературе цветных р-ций. Метод градиентного элюирования на формиатной колонке с анионитом вофатит L150 (высота колонки 120 *мм*, диам. 12 *мм*, размер зерен 0,1—0,2 *мм*, скорость пропускания 1 *мл*/мин, постоянный объем смесителя 180 *мл*) обеспечивает удовлетворительное разделение I, яблочной к-ты (V), IV и III или смеси I, V, III и II; выход I, III и II 100%, V и IV ~90%. Библ. 67 назв. С. Розенфельд

2. Метод градиентного элюирования использован для разделения и определения ряда органич. к-т на анионитах вофатит L150 и L160, Мерк III и особенно пригодном для анализа поли- и оксикарбоновых к-т анионите дауэкс-1. Разделение глутаминовой, I и аспарагиновой к-т выполнено на ацетатной колонке из вофатита L160; для элюирования применялась 6 н. CH_3COOH. Изучена зависимость между ходом кривой элюирования V и величиной зерен анионита и показано, что при меньшем размере зерен кривая является более крутой, а при увеличении размера зерен сдвигается вправо, что указывает на потребление большего кол-ва применяемой для элюирования к-ты. При элюировании более конц. к-той оптимальная конц-ия элюента достигается быстрее, т. е. процесс элюирования протекает быстрее. При последовательном использовании анионного (на вофатите L150) и катионного (на KPS200) обмена возможна 85—100%-ная регенерация смеси V, I, III и II при элюировании 0,1 н. р-ром NaOH и статич. катионировании. Такой прием позволяет применять метод полного обмена для предварительного фракционирования сырых экстрактов и для определения общего содержания органич. к-т. Подробно обсуждены механизм и закономерности ионного обмена. Библ. 41 назв. Т. Леви

67342. Меркуриметрическое определение карбамида в смеси: карбамид, этанол, вода и углеводороды. Злотский С. Н., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1958, № 1, 25—27

Объемное определение основано на р-ции между $Hg(NO_3)_2$ (I) и $CO(NH_2)_2$ (II) с образованием осадка $2CO(NH_2)_2 \cdot Hg(NO_3)_2 \cdot 3HgO$. Титр р-ра I определяют по стандартному образцу (СО) 4-компонентной смеси. Исследуемую смесь разбавляют до конц-ии II, близкой к конц-ии II в СО, и титруют р-ром I до появления желтоватого осадка при нанесении капли титруемой жидкости на каплю индикатора (насыщ. при т-ре $\sim 20°$ р-ра Na_2CO_3), помещенную на стекло. Другие общепринятые индикаторы на Hg^{2+} непригодны, так как они очень чувствительны и обнаруживают Hg^{2+} в начале титрования. Ошибка метода от $-3{,}7\%$ до $+5{,}0\%$. Длительность определения $\leqslant$ 10 мин. Б. К.

67343. Спектры поглощения производных бензола в области 5—6 μ. Глебовская Е. А., Захаров А. А., Лапина И. К., Каплан З. Г., Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1957, вып. 105, 23—36

Измерены и исследованы ИК-спектры в области 5—6 μ 12 углеводородов (УВ) монозамещ. бензола, анилина, диметиланилина, 14 УВ дизамещ. бензола, 2 тетрахлорбензолов, нескольких УВ три-, тетра- и пентазамещ. бензола, а также моно-, ди- и тризамещ. нафталина (приведены кривые поглощения). Анализ кривых поглощения подтверждает, что ИК-спектры УВ в области 5—6 μ избирательно характеризуют тип замещения (расположение заместителей). Спектральные признаки являются общими для данного типа замещения в бензоле при разных замещающих углеводородных радикалах. Введение заместителей, содержащих азот, изменяет характер ИК-спектров. У УВ ряда нафталина наряду с малохарактерным поглощением при 5—6 μ обнаружен характерный пик при 6,1—6,3 μ. ИК-спектры УВ отличаются значительно большей избирательностью, чем УФ-спектры, а последние — большей чувствительностью. Рекомендуется применять ИК-спектры ароматич. соединений для качеств. определения типа замещения, а УФ-спектры — для колич. определения содержания в-в. М. Ковнер

67344. Анализ состава смесей изомеров ксилола по вязкости и температуре замерзания. Олевский В. М., Голубев И. Ф., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 7, 316—322

Для определения содержания изомеров ксилола в тройных смесях, не содержащих примесей, сначала определяют содержание *о*-ксилола (**Iа**) измерением вязкости (В) смеси при 100°; при этой т-ре В мета- и пара-изомеров совпадают. Конц-ии *м*- (**Iб**) и *п*-ксилола (**Iв**) находят 3 способами. 1. Определяют содержание **Iб** кипячением смеси с разб. HNO_3 по методу Коновалова и, зная кол-во **Iа**, рассчитывают конц-ию **Iв**; 2. Измеряют В тройной смеси при т-ре таяния льда, при которой В зависит от соотношения **Iб** и **Iв**. Зная содержание **Iа** и пользуясь графиком В изомеров, определяют соотношение **Iб** и **Iв**. Методика пригодна при содержании **Iа** 30—80%. 3. Измеряют т-ру замерзания тройной смеси; пользуясь известной зависимостью ее от содержания **Iв**, определяют его конц-ию, и зная содержание **Iа**, рассчитывают конц-ию **Iб**. Точность анализа 2%. М. Пасманик

67345. Предварительное изучение колориметрического метода определения анизола. Ашуэрт (A preliminary study of a colorimetric method for anisole determination. Ashworth M. R. F.), Analyt. chim. acta, 1958, 18, № 4, 330—333 (англ.)

Для определения анизола (I) применена цветная р-ция с HCHO (II) в присутствии конц. H_2SO_4 в среде лед. CH_3COOH (III). Изучено влияние т-ры, времени, конц-ии I (0,088—0,55 *мг* в 1 *мл* р-ра), II и H_2O на интенсивность окраски и точность определений. Для построения калибровочной кривой готовят р-ры А, Б и В: А: 50 *мл* 96%-ной H_2SO_4 прибавляют к 150 *мл* III и по охлаждении р-ра добавляют III до 250 *мл*; Б: 2 *мл* 35%-ного р-ра II разбавляют III до 100 *мл*; В: 2,2 *г* перегнанного I разбавляют III до 100 *мл*. Реакционную смесь готовят, прибавляя к 2,5 *мл* р-ра А различные кол-ва р-ров Б и В и доводя объем смеси III до 5 *мл*. Найдено, что соотношение II : I в смеси должно быть равно 2 : 1. Смесь выдерживают при 50° и через 1 час. фотометрируют при 490 *мμ*. Метод может быть применен для определения малых кол-в I (до 2%) в C_6H_6. Н. Безингер

67346. Органический количественный анализ. XVI. Колориметрическое определение небольших количеств альдегидов. Петранек, Вечержа (Organická kvantitativní analysa XVI. Kolorimetrické stanovení malých množství aldehydu. Petránek Jaromír, Večeřa Miroslav), Chem. listy, 1957, 51, № 9, 1686—1689 (чешск.)

Альдегиды (А) дают слабые и плохо воспроизводящиеся окраски при конденсации с резорцином (I) или флороглюцином (II) в конц. H_2SO_4 или HCl. В среде лед. CH_3COOH (III), содержащей 10—20 об.% H_2SO_4, А взаимодействуют с I медленно, а с II достаточно быстро даже при $\sim 20°$, причем образуются интенсивные и устойчивые желтые и оранжевые окраски. III не должна содержать А; ее очищают перегонкой с 0,5% II и 5% конц. H_2SO_4. К 5 *мл* очень разб. р-ра А в III прибавляют 5 *мл* III, содержащей 20 об.% H_2SO_4, перемешивают, охлаждают смесь до 18—20°, прибавляют 1 *мл* 1%-ного р-ра II в III и фотометрируют через 10—30 мин. с темно-синим или сине-зеленым светофильтром относительно 20%-ного р-ра H_2SO_4 в III. Закон Бера соблюдается при содержании в 5 *мл* р-ра 26,6—265,8 γ *п*-толуилового А, 4,2—29,9 γ ванилина или 4,1—30,6 γ пиперонала. Наибольшая интенсивность окраски развивается через 10—30 мин.; окраски устойчивы 25—90 мин. С алифатич. А II образует неустойчивые окрашенные продукты. Стандартная ошибка $\pm 2{,}75\%$. Спирты, карбоновые к-ты и их эфиры не мешают, но в присутствии H_2O интенсивность окраски сильно уменьшается. Метод пригоден главным образом для определения ароматич. А; некоторые из них можно идентифицировать по спектрофотометрич. кривым полученных окрашенных продуктов. Сообщение XV см. РЖХим, 1958, 57232. К. Kámen

67347. Разделение и идентификация продуктов перегруппировки гидразобензола. Вечержа, Гаспарич, Петранек (Dělení a identifikace produktů přesmyku hydrazobenzenu. Večeřa Miroslav, Gasparič Jiří, Petránek Jaromír), Chem. listy, 1957, 51, № 9, 1690—1692 (чешск.); Collect. czechosl. chem. commun., 1958, 23, № 2, 249—252 (нем.; рез. русск.)

1,5 *г* сухого гидробензола (I), растертого с 30 *г* морского песка, подвергали действию HCl-газа в закрытом приборе в течение 72 час. Реакционную смесь нейтрализовали сухим NH_3, экстрагировали основания 75 *мл* C_6H_6, прибавляли 25 *мл* петр. эфира, пропускали р-р через колонку с Al_2O_3 высотой 310 и диам. 30 *мм* и хроматографировали последовательно смесью петр. эфир + C_6H_6 (1 : 3), C_6H_6, смесью C_6H_6 + эфир (3 : 1) и эфиром, разделяя элюат на 92 фракции по 25 *мл*. Отдельные фракции анализировали методом хроматографии на бумаге ватман № 4, обработанной формамидом. Эти хроматограммы проявляли циклогексаном и открывали в-ва в УФ-свете и 1%-ным подкисленным спирт. р-ром *п*-диметиламинобензальдегида. В отдельных фракциях элюата найдены (в порядке их вымывания из колонки) азобензол, анилин (продукты диспропорционирования I) и затем *о*-семидин (II), *о*-бензидин

(III), *n*-семидин (IV), дифенилин (V) и бензидин (VI) в отношении 0,84: 1,08: 0,09 : 1,25 : 1 (продукты перегруппировки I, выход 86% от теоретического). Эти в-ва выделяли из элюата в виде хлоргидратов, которые идентифицировали рентгенографически и в форме бензоильных производных. Т-ра плавления бензоильных производных II 135—136°, III 191—191,5°, IV 166°, V 280—282°, VI 368°. Результаты подтверждают выводы предыдущей работы (РЖХим, 1958, 43212) относительно механизма бензидиновой перегруппировки. А. Emr

67348. **Гипохлорит натрия как реактив для титриметрического анализа I. Определение органических производных гидразина. Сингх, Сахота, Сингх** (Sodium hypochlorite as volumetric reagent. I. Determination of organic derivatives of hydrazine. Singh B., Sahota S. S., Singh S.), Z. analyt. Chem., 1958, 160, № 6, 429—433 (англ.)

Метод основан на колич. окислении гидразиногруппы гипохлоритом Na (I) до N_2. Навеску в-ва растворяют в 50 *мл* воды, прибавляют 10 *мл* конц. HCl, 5 *мл* 0,02 *M* р-ра JCl (катализатор) и 5 *мл* $CHCl_3$. Смесь охлаждают до комнатной т-ры и титруют 0,1 н. р-ром I до изменения окраски $CHCl_3$-слоя от розовой до бледно-желтой. Во время титрования конц-ия HCl в р-ре должна быть 2,0—3,5 н. Метод с успехом применен для колич. определения хлоргидрата семикарбазида, хлоргидрата фенилгидразина, бензальазина, бензальсемикарбазона, *o*-хлорбензальсемикарбазона, ацетоносемикарбазона, хлоргидрата аминогуанидина, тиосемикарбазида, *o*-оксибензальсемикарбазона, 3,4-метилендиоксибензальсемикарбазона и *n*-метоксибензальсемикарбазона. Относительная погрешность определений $< 1\%$ и для большинства исследованных в-в отрицательна. Н. Полянский

67349. **Бензилизотиуронийхлорид как реактив на дитиокарбаминовые, ксантогеновые, алкилтиосерные и сульфиновые кислоты. Намбури** (Benzyl*iso*thiuronium chloride as a reagent for dithiocarbamic acids, xanthic acids, alkyl thiosulphuric acids and sulphinic acids. Nambury C. N. V.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 12, 909—911 (англ.)

При смешивании водн. или водно-спирт. р-ров бензилизотиуронийхлорида и солей дитиокарбаминовых, ксантогеновых, алкилтиосерных к-т или свободных сульфиновых к-т образуются соответствующие соли бензилизотиурония; эти соли рекомендуется использовать для идентификации перечисленных к-т. Приведены т-ры плавления солей 10 дитиокарбаминовых, 7 ксантогеновых, 4 алкилтиосерных и 6 сульфиновых к-т. Б. Колоколов

67350. **Об отделении бенз-5,6-антрацена-C^{14}, образованного при ядерной реакции $N^{14}(n,p)C^{14}$ из бенз-5,6-акридина, при помощи хроматографии на бумаге. Мюксар** (Sur la séparation du benz-5-6-anthracène-^{14}C, formé par réaction nucléaire $^{14}N(n,p)^{14}C$ sur la benz-5-6-acridine, par chromatographie sur papier. (Note de laboratoire). Muxart Roland), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 3, 314—315 (англ.)

Доказано, что при ядерной р-ции $N^{14}(n,p)C^{14}$ из бенз-5,6-акридина (I) образуется бенз-5,6-антрацен-C^{14} (II). 2 *г* I помещают в потоке нейтронов $4 \cdot 10^{11}$ *нейтрон/см² сек* в течение 770 час. После растворения продукта р-ции в C_6H_6 и добавления 2 γ бенз-5,6-антрацена (III) (носитель) экстрагируют I 0,1 н. р-ром HCl. Р-р выпаривают на водяной бане до ~ 50 *мл*, еще раз экстрагируют 0,1 н. HCl и выпаривают до 500 *мм³*. 1 каплю полученного р-ра наносят на бумагу ватман № 1 и в нескольких *см* от нее каплю р-ра, содержащего 2 γ III (свидетель), и хроматографируют 6 час. при 22—23° в темноте с помощью смеси диметилформамида и гексана (РЖХим, 1956, 68793). II образует пятно (R_f 0,56) с ярко-синей флуоресценцией в УФ-свете и сильной радиоактивностью. Н. Туркевич

67351. **Потенциометрическая колоночная хроматография некоторых органических веществ на гидрофильных адсорбентах. Валигура** (Potencjometryczna chromatografia kolumnowa niektórych związków organicznych na adsorbentach hydrofilnych. Waligóra Bolesław), Zesz. nauk. Uniw. Jagiellońskiego. Mat., fiz., chem., 1955, № 1, 83—130 (польск.; рез. русск., англ.)

При исследовании адсорбции органич. к-т и оснований на окиси алюминия Мерка (I) и BDH (II) методом потенциометрич. хроматографии (РЖХим, 1954, 39304, 43529) установлено, что эти адсорбенты поглощают из бензиновых и бензино-хлороформных р-ров кислотные соединения сильнее, чем щелочные. При разделении хинолиновых оснований удовлетворительные результаты получены при применении колонок с $CaCO_3$ или II высотой 60—120 *мм*, диам. 7 *мм* и кол-ве в-ва ~ 1 *мг*. Бруцин (III) и стрихнин (IV) селективно адсорбируются на I, очищенной по Брокману, но последовательность их элюирования для разных р-рителей различна. Из спирто-водн. р-ров III адсорбируется слабее, чем IV, а из бензино-хлороформных р-ров — наоборот. Установлена возможность выделения III и IV из экстракта *Strychnos Nux-vomica*. J. Mlodecka.

67352. **Реакция пентоз с антроном. Бейли** (The reaction of pentoses with anthrone. Bailey R. W.), Biochem. J., 1958, 68, № 4, 669—672 (англ.)

Для колич. определения пентоз (II) фотометрируют р-р сине-зеленого соединения (I), образующегося при взаимодействии II с антроном (II) в среде водн. H_2SO_4 и имеющего 2 максимума поглощения при 625 и 420—450 *мμ*. Оптич. плотность (ОП) I при 625 *мμ* изменяется в зависимости от конц-ии II по кривой с максимумом, который наблюдается при взаимодействии 1 *мг* II с 20—100 γ сахара. При большем кол-ве II происходит обесцвечивание I. При нагревании смеси II с II до 100° окраска развивается постепенно; предельное значение ОП р-ра достигается через 6—8 мин. На величину ОП влияет также конц-ия H_2SO_4, используемой для растворения II. Наибольшие значения ОП получены при растворении II в 81%-ной H_2SO_4. 10 *мл* 0,01%-ного р-ра II в 81%-ной H_2SO_4 приливают при охлаждении к 1 *мл* исследуемого р-ра. Смесь нагревают 7 мин. при 100°, охлаждают 30 мин. и измеряют ОП при 625 *мμ*. Закон Бера соблюдается при конц-ии различных II 20—100 γ/*мл*. Линейная зависимость между ОП и конц-ией сахара в р-ре наблюдается и для некоторых гексоз (при применении 0,02%-ного р-ра II). Полимер рибозы дает с II менее интенсивную окраску, чем мономерная *d*-рибоза. Н. Полянский

67353. **Определение воды в гранулированном сахаре. Хилл, Добс** (Determination of water in granulated sugar. Hill S., Dobbs A. G. R.), Analyst, 1958, 83, № 984, 143—149 (англ.)

Для определения содержания влаги в гранулированном сахаре (сахарозе) использован спец. прибор (приведена схема), в котором пробу измельчают с помощью стальных шаров до уд. поверхности 3500 *см²/г*, сушат 15 час. под вакуумом при 60° и определяют кол-во выделяющихся паров воды манометрич. методом. Этим способом точно определяется ~ 0,04% H_2O (обычное содержание H_2O в гранулированном сахаре); воспроизводимость результатов 1%. Метод сопоставлен с другими методами и использован для исследования распределения влаги между поверхностью и внутренней частью кристаллов сахара. М. Пасманик

67354. **Замечания по поводу определения бетаина в форме рейнеката. Зименауэр** (Remarques sur le

dosage de la bétaine à l'état de reineckate. Simenaur Alfred), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 3, 294—297 (франц.)

Изучены методы определения бетаина (I) в форме рейнеката (II) и показано, что лучшие из них: фотометрирование водно-ацетоновых р-ров II и объемное определение. Установлено, что мол. коэф. экстинкции рейнеката аммония значительно меньше, чем у II и рейнеката холина. Из объемных методов наиболее пригоден ацидиметрический (Walker H. G., Erlandsen R., Analyt. Chem., 1951, 23, 1309). К $\leqslant$ 10 *мл* р-ра, содержащего 4—20 *мг* I, прибавляют HCl до pH 1, 10 *мл* насыщ. р-ра рейнеката NH_4, охлаждают до $< 5°$, осадок II быстро отфильтровывают, промывают эфиром, сушат несколько минут на воздухе, растворяют в $\leqslant$ 10 *мл* смеси ацетон-H_2O (70 : 30), прибавляют H_2O до $\sim$ 20 *мл*, 10 *мл* 0,1 н. р-ра $AgNO_3$, немного порошка целлюлозы, отфильтровывают осадок, промывают его и титруют фильтрат ($\sim$ 40—45 *мл*) 0,02 н. р-ром NaOH в присутствии метилового красного. 1 *мл* 0,02 н. р-ра NaOH соответствует 2,34 *мг* I. Изучен состав II; путем исследования изменения pH р-ра II в водно-ацетоновой смеси доказано, что I связан в II в ангидридной форме. Т. Леви

67355. Серийный метод фотометрического определения аминокислот на фильтровальной бумаге. Швердтфегер (Serienmethode zur photometrischen Bestimmung von Aminosäureu auf Filtrierpapier. Schwerdfeger E.), Angew. Chem., 1958, **70**, № 7, 188—189 (нем.; рез. англ., франц.)

В развитие ранее описанного метода (РЖХимБх, 1956, 5158) изучены различные факторы, влияющие на интенсивность окраски, развивающейся при взаимодействии аминокислот (I) с нингидрином (II), и найдены условия, воспроизводимо обеспечивающие колич. выход образующегося красителя (К) и пригодные для колич. определения I. Наиболее важно для получения воспроизводимых результатов очень быстрое ($\leqslant$ 30 сек.) нагревание реакционной смеси до т-ры кипения. Участки хроматограммы на бумаге с пятнами I помещают в мерные стаканы, заливают 5 *мл* р-ра II (0,8 *г* II в 1 *л* водн. *н*-C_4H_9OH, полученного насыщением 1 *л* *н*-C_4H_9OH 160 *мл* воды; pH 5,5—6,0), стаканы помещают в глицериновую баню, нагретую до 130°, выдерживают без дальнейшего нагревания 15 мин. Затем стаканы охлаждают водой и содержимое их разбавляют водн. *н*-C_4H_9OH до 10 *мл*. Окрашенные р-ры фильтруют и измеряют оптич. плотность при 570 мμ. Выход К из лейцина принят за 100%; для большинства I, являющихся компонентами белков (за исключением пролина и оксипролина), выход К в этих условиях 85—105%. Воспроизводимость результатов ±2%. Присутствие солей аммония не мешает. Т. Леви

67356. Определение содержания α-гликоля в эпоксидных смолах. Стенмарк (Determination of alpha-glycol content of epoxy resins. Stenmark George A.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 3, 381—383 (англ.)

Содержание α-гликоля (I) в смолах, полученных р-цией *п*,*п*-$HOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4OH$ с OCH_2CHCH_2Cl, определяли окислением I р-ром $[C_6H_5CH_2N(CH_3)_3]JO_4$ (II) в CH_3OH (III). Для этого 0,3—0,5 г образца смолы, содержащего $\leqslant$ 0,3 ммоля I, растворяли в склянке в 25 *мл* $CHCl_3$, охлаждали в ледяной бане, прибавляли точно 25 *мл* р-ра II (2,6 *г* H_5JO_6, эквивалентное кол-во $[C_6H_5CH_2N(CH_3)_3]OH$, 15 *мл* лед. CH_3COOH и 5 *мл* воды в 475 *мл* III) и выдерживали 2,5 часа при 0°. Приливали 100 *мл* лед. воды, встряхивали 30 сек., прибавляли 5 *мл* 10%-ной H_2SO_4, 15 *мл* 20%-ного р-ра KJ и титровали 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Аналогично проводили слепой опыт. Эпокси- и фенольные группы не мешают. Окисление I проходит на 96%. При т-рах 25 и 40° окисление проходит более полно, но присутствующие фенольные соединения также вступают в р-цию. Метод использован при исследовании строения различных эпоксидных смол. Б. Колоколов

См. также: Анализ органич. в-в. Определение: рутина 68455; резерпина 68456; камфорного спирта 68457; бензокаина 68461. Полярографический анализ углеводов 63902. Спектрофотометрич. анализ масел и жиров 69278. Определение: 3-дезоксиальдогексоз 25667Бх; аскорбиновой к-ты 25672Бх; витамина С 25673Бх; витамина B_{12} 25677Бх; стероидов 25683Бх; жирных к-т крови 25713Бх

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

67357. Лаборатории атомных институтов. Лёйтлофф (Institute und allgemeine Anlagen. Leutloff G.), Atomwirtschaft, 1957, **2**, № 12, 435—441, A230, A232 (нем.; рез. англ., франц.)

Подробно рассмотрено проектирование лабораторий, главным образом в части общих установок (снабжение водой, газом, электротоком, обезвреживание сточных вод, телефонная связь). А. Лошманов

67358. Выставка 1957 года. Лабораторные и промышленные приборы. Слёйс (De tentoonstelling «het instrument voor wetenschap en bedrijf», 1957. Sluis J. van der), Chem. weekbl., 1958, **54**, № 13, 168—174 (гол.)

Краткое описание и перечень приборов, представленных на выставке 1957 г. в Утрехте. А. Сарахов

67359. Техника взвешивания. Мицуи (Mitsui Tetsuo), Нихон ногэй кагаку кайки, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, **31**, № 11, A132—A136 (японск.)

Обзор. Библ. 40 назв. А. Сарахов

67360. Новая концепция в конструкции аналитических весов. Дрбал (Nová koncepce ve stavbě analytických vah. Drbal J.), Jemná mech. a opt., 1958, 3, № 3, 99 (чешск.; рез. русск., нем.)

Кратко описано устройство одночашечных аналитических весов, выпускаемых предприятием Меопта в Праге. Из резюме автора

67361. γ-Годоскоп. Джелепов Б. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, **21**, № 12, 1580—1582

Доклад на 7-м Всесоюзном совещании по ядерной спектроскопии (январь 1957 г.). Излагается метод изучения спектров малоинтенсивных жестких (> 1,5 *Мэв*) γ-лучей, предложенный автором в 1951 г. и осуществленный О. А. Чубинским. Ю. Хольнов

67362. Характеристики мазера пучкового типа. Симода (Characteristics of the beam type Maser. Shimoda Koichi), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 9, 1006—1016 (англ.)

Рассмотрено распределение по скоростям молекул

молекулярном пучке мазера (молекулярный генератор). Найдено, что вследствие того, что медленные молекулы находятся дольше в полости резонатора, чем быстрые молекулы, эффективная средняя скорость молекул значительно меньше, чем наиболее вероятная скорость, когда уровень радиочастотной энергии и фокусирующее напряжение низкие. Вычислены характеристики амплитуда — фокусирующее напряжение и амплитуда — частота, которые находятся в хорошем согласии с эксперим. данными. Рассмотрен сдвиг частоты, обусловленный неразрешенной сверхтонкой структурой, и показано, что он должен быть заметным (несколько частей на 10^8). Из резюме автора

67363. **Импульсная аппаратура для наблюдения ядерного резонанса. Бухта, Гутовский, Уоснер** (Nuclear resonance pulse apparatus. Buchta J. C., Gutowsky H. S., Woessner D. E.), Rev. Scient. Instrum., 1958, 29, № 1, 55—60 (англ.)

Описывается созданная авторами импульсная аппаратура для изучения вращательных и трансляционных движений в мол. кристаллах при помощи индукционных сигналов ядерного магнитного (ЯМР) и ядерного квадрупольного (ЯКР) резонансов. Впервые в экспериментах такого рода целью являлось изучение широких линий ЯМР, характерных для кристаллов, и температурной зависимости ЯКР. Это потребовало высокой чувствительности и широкого частотного диапазона (15—42 *Мгц*). Измерялись времена релаксации от 20 μсек. до 50 сек. Объем в-ва при опытах по ЯМР составлял 1 *см*³, по ЯКР — до 10 *см*³. Разработан простой криостат, обеспечивающий достаточно малые градиенты т-ры в образце. Э. Федин

67364. **Об устройстве штаркового спектрометра. Шиммель** (Über eine Starkspektrometeranordnung. Schimmel W.), Exptl. Techn. Phys., 1957, 5, № 5, 230—232 (нем.)

С целью повышения избирательности регистрирующей схемы микроволнового спектрометра применена модуляция частот поглощения исследуемых газов переменным электрич. полем. Модуляция осуществляется в вакуумной кювете со слюдяными окнами при давлении газа < 1 *мм* рт. ст. Переменное напряжение прямоугольной формой с частотой 6 *кгц* приложено между латунным электродом и стенками кюветы. Нормальные и расщепленные штарк-эффектом сигналы регистрируются, усиливаются и выпрямляются фазочувствительным выпрямителем. В. Лыгин

67365. **«Совершенный» прибор для обработки данных спектрального анализа. Тёрёк** («Vollständiges» Auswertegerät für Spektralanalyse. Török T.), Proc. Colloquim Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 420—429 (нем.; рез. англ.)

Описана конструкция приспособления, основанного на принципе работы вычислительных машин. Приспособление позволяет получать величины искомых конц-ий по данным почернения спектральных линий без каких-либо промежуточных расчетов. Ошибка определения конц-ии при применении приспособления < 0,5%. В. Лыгин

67366. **Новые усовершенствования в прямых эмиссионных анализах. Бюккерт** (New developments in direct emission analysis. (Summary). Bückert H.), Proc. Colloquim Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 105 (англ.)

Для эмиссионного анализа применен спектрометр прямого отсчета с 2-метровой решеткой (дисперсия 6,4—2,2 Å/*мм*) и регистрацией излучения 50 фотоумножителями и вакуумный спектрометр с вогнутой метровой решеткой (1200 штрихов на *мм*, дисперсия 8 Å/*мм*). Для возбуждения спектра использована высоковольтная искра с электронной стабилизацией. В. Лыгин

67367. **Новые интерференционные монохроматические фильтры. Шлефер** (Neue Interferenzmonochromatfilter. Schläfer R.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 361—366. Discuss. 366—367 (нем., рез. англ.)

Максимальное пропускание (T(макс.)) линейных интерференционных фильтров М — М (металл — разделяющий слой — металл) составляет 60%, полуширина (ПШ) полосы пропускания 10 *мμ*, фон (Ф) 16%. Соответственно для сдвоенных линейных фильтров (М—М——М—М) Т(макс.) 20%, ПШ 4 *мμ*, Ф 8%; для полосовых фильтров (М—М—М) Т(макс.) 56, ПШ 23 *мμ*, Ф 4%; для сдвоенных полосовых фильтров (М—М—М——М—М—М—) T(макс.) 33%, ПШ 16 *мμ*, Ф 2%. Все интерференционные фильтры могут быть изготовлены в виде непрерывных фильтров с клиновидной формой промежуточного слоя. Диафрагмирование различных участков такого фильтра позволяет выделить полосы с ПШ ~ 15% и T(макс.) 40% в различных частях видимой области спектра. Рассмотрено применение интерференционных фильтров в системе монохроматора. В. Лыгин

67368. **Исследование статистического разброса результатов определений остаточных содержаний при спектрохимическом методе добавок. Розендаль** (Untersuchung der statistischen Streuung der Restgehaltsbestimmung nach dem spectrochemischen Zugabeverfahren. Rosendahl F.), Spectrochim. acta, 1957, 10, № 2, 201—212 (нем.)

Получено математич. выражение величины статистич. разброса результатов определения следов примесей по методу добавок. Главными источниками ошибок приняты погрешность определения кол-ва добавляемого элемента и погрешность измерения результирующей интенсивности линии. Рассмотрены случаи линейной и нелинейной градуировочных кривых, а также использования разного кол-ва независимых измерений. Приводится семейство кривых, полученных на основе выведенных ф-л, позволяющее выбрать выгоднейшие условия измерений. В. Дианов-Клоков

67369. **Концентрация паров металла в пламени дуги. Бауманс** (Konzentrationsverteilung des Metalldampfes im Glimmschichtbogen. Boumans P. W. J. M.), Proc. Colloquim Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 146—151. Diskuss., 151 (нем.; рез. англ.)

Обсуждается метод расчета конц-ии атомов и ионов металла в пламени дуги, а также предпосылки, лежащие в основе предлагаемой физ. модели дуги. Один из электродов дуги считается точечным источником атомов металла с постоянным потоком. Все параметры дуги (сила тока, форма электродов и т. д.) предполагаются постоянными. Постулируется выполнение ур-ния Саха и термич. равновесия. На основе этих предпосылок развивается общий метод расчета конц-ии паров металла с учетом диффузии, конвекции и электрич. процессов, происходящих в дуге. Предлагается модель устройства, предназначенного для эксперим. проверки теоретич. расчетов. М. Брицке

67370. **Прибор для изучения времени жизни флуоресценции в миллимикросекундной области спектра. Броди** (Instrument to measure fluorescence lifetimes in the millimicrosecond region. Brody Seymour Steven), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 12, 1021—1026 (англ.)

Прибор состоит из импульсной водородной лампы с длительностью импульса 10^{-9} сек. и осциллографа с быстрой разверткой. Приведены осциллограмма и спектр лампы. Регистрация производится фотоумножителем, включенным прямо на пластины осциллографич. трубки. Фотоумножитель при этом питался

импульсами напряжения 3500 *в* длительностью 10^{-6} сек. давая на выходе ток $\sim$ 0,5 *а*. Осциллограммы фотографируются на 35-*мм* пленку при повторении 1800 раз, так как вследствие малой яркости экрана однократной съемки недостаточно для фотографирования кривой. Расчет длительности флуоресценции производился в предположении, что спадание экспоненциально. Для расчетов использовался интеграл Дюамеля. Измерены длительности флуоресценции (в мμсек) хлорофилла *а* в бензоле 7,8, этиловом эфире 5,1, метаноле 6,9; хлорофилла *b* в бензоле 6,3, этиловом эфире 3,9, метаноле 5,9; хлорофилла *а* в *Chlorella* 1,6, в *Porphyridium* 1,5, в *Anacystis* 1,2; метилхлорофиллида ($a+b$) в бензоле 6,7, этиловом эфире 4,8, метаноле 6,5; фикоэритрина в фосфатном буфере (pH 6,0—6,2) 7,1; фикоцианина в фосфатном буфере (pH 6,0—6,2) 1,8; флуоресцеина 4,8; эозина Y 1,6.

О. Дмитриевский

67371. **Рентгеновская флуоресцентная спектрография.** **Харада, Хария, Нагаи** (Harada Zyunpéi, Hariya Yu, Nagai Tadao), Кобуцутаку дзасси, J. Mineral. Soc. Japan, 1957, **3**, № 4, 338—357 (японск.)

67372. **Рентгеновский дифрактометр.** **Катаяма, Сэто, Симидзу** (Katayama Mikio, Seto Junko, Shimizu Hiroshi), Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1957, **11**, № 11, 829—850 (японск.)

67373. **Определение твердости электронным вибратором.** **Ясу.** Дзюси коко, Resin Finish. and Applic., 1957, **6**, № 4, 5—8, 4 (японск.)

67374. **О точном лабораторном взвешивании.** **Бьетри** (Perchè pesate di sostituzione? Biétry L.), Lab. scient., 1958, **6**, № 1, 1—11 (итал.)

67375. **Измерители малого давления жидкостей.** **Вюст** (Flüssigkeits-Feindruckmesser. Wuest W.), Arch. techn. Messen, 1957, № 263, 265—268 (нем.)

Краткий обзор дифференциальных жидкостных манометров с различными системами отсчета положения мениска. Библ. 23 назв. А. Лошманов

67376. **Ультразвуковой вискозиметр.** **Фудзики,** Дэнси когё, Electronician, 1957, **6**, № 8, 46—49 (японск.)

67377. **Улучшение способа определения относительной вязкости.** **Ху Цзин-чэн.** Хуасюэ шизце, 1956, № 6, 328 (кит.)

Предложена конструкция вискозиметра, в котором исключаются субъективные ошибки при определении времени истечения жидкости через калиброванное отверстие. С этой целью в вискозиметр введены электрич. контакты и металлич. поплавок, включающие и выключающие электрич. секундомер при прохождении уровня жидкости в напорном сосуде через фиксированные метки. Ким Хван

67378. **Послесвечение чистых и смешанных газов.** **Такэда** (Afterglow of pure and mixed gases. Takeda Susumu), J. Phys. Soc. Japan, 1958, **13**, № 1, 113—114 (англ.)

В связи с установленным фактом значительного увеличения максим. скорости счета импульсов газонаполненным счетчиком при добавлении к наполняющему его инертному газу некоторого кол-ва H_2 исследовался механизм деионизации после разряда в чистом Ar и в смеси Ar с 1% H_2. Снижение плотности ионов со временем определялось путем наложения на разрядную трубку импульсов постоянного тока различной длительности и амплитуды. Установлено, что в чистом Ar (где рекомбинация преобладает над диффузией) в начальный период деионизация происходит медленнее, чем это определяется коэф. рекомбинации. Добавление незначительных кол-в H_2 приводит к линейному изменению плотности ионов со временем даже в начальный период, по-видимому, за счет уменьшения числа метастабильных состояний Ar путем диссоциации молекул H_2. Э. Финкель

67379. **Общие характерные особенности и оборудование радиохимической лаборатории.** **Гадда, Скарони** (Caratteristiche generali e attrezzature di un laboratorio di radiochimica. Gadda F., Scaroni A.), Energia nucl., 1957, **4**, № 5, 379—390 (итал.; рез. англ.)

Приведены основные правила по устройству и работе радиохим. лаборатории с низким уровнем активности, а также некоторые соображения по монтажу спец. оборудования. З. Соколова

67380. **Теория ионнорезонансного спектрометра.** **Амуаньон, Роммель** (Étude théorique d'un spectromètre à résonance ionique. Amoignon J., Rommel G.), Vide, 1957, **12** № 71, 377—382 (франц.)

Теоретически рассмотрено движение ионов в масс-спектрометре, в котором разделение ионов по массам происходит в скрещенных постоянном магнитном и переменном электрич. полях (Sommer H. Phys. Rev, 1951, **82**, 697; РЖХим, 1956, 16499). Выведены дифференциальные ур-ния траекторий ионов. Показано, что влияние начальных тепловых скоростей ионов можно считать незначительным, если радиусы траекторий много меньше расстояния между пластинами, к которым приложено переменное напряжение. Портативные приборы такого типа могут с успехом применяться для изучения состава остаточных газов в вакуумных установках. В. Васильев

67381. **Масс-спектрометры для непрерывного контроля.** **Гото** (Goto M.), ОМ Дэнки дзасси, Ohm. Electr. Mag., 1957, **44**, № 8, 97—101 (японск.)

Обзор. Библ. 7 назв. В. Васильев

67382. **Масс-спектральный анализ состава пучка ионов от высокочастотного ионного источника для ускорителя Ван-де-Граафа.** **Циленшек, Цвелбар, Рамшак** (Die Massenanalyse an einer Hochfrequenz-Ionenquelle für den Van de Graaff Beschleuniger. Cilenšek E., Cvelbar F., Ramšak V.), Repts. «J. Stefan» Inst., 1956, **3**, 87—94 (нем.)

Описание ВЧ-протонного ионного источника для генератора Ван-де-Граафа (РЖХим, 1958, 28528) и магнитного анализатора состава ионного пучка. В. Васильев

67383. **Аппаратура для приготовления, анализа и исследования плутониевых растворов.** **Гланвилл, Грант, Строн** (Apparatus for the preparation, analysis and investigation of plutonium solutions. Glanville D. E., Grant D. W., Strachan G. L. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, № C/R 2188, 24 pp., ill.) (англ.)

Детально описано устройство девяти герметичных прозрачных камер с перчатками, приспособленных для проведения операций приготовления твердых Pu-соединений и их р-ров, их анализа, высокотемпературного прокаливания, взвешивания, наполнения стеклянных ампул, введения в них газов, запаивания и нагревания, а также операции спектрофотометрич. анализа при т-ре $> 100°$ с целью изучения термич. устойчивости Pu-растворов при различных условиях. З. Соколова

67384. **О применимости термомолекулярных эффектов к работе насоса, а также к разделению газовых и изотопных смесей.** **Баум** (Über die Verwendbarkeit thermomolekularer Effekte zur Schaffung von Pumpwirkungen sowie zur Trennung von Gas- und Isotopengemischen. Baum Hans), Vakuum-Technik, 1957, **6**, № 7, 154—159 (нем.)

Дается принцип термомолекулярной насосной системы. Показано, что в соединении с водоструйным насосом, используемым в качестве насоса предварительного разрежения, такая система может быть использо-

вана как циркуляционный насос производительностью 0,3 *м³/час* в области давл. 10—10^{-2} *мм* рт. ст. Система может применяться и как трансформатор давления для расширения пределов измерений манометров, а также для разделения газовых и изотопных смесей (для смеси $H_2 - D_2$ в соотношении 1 : 1 на 40-ступенной установке достигается обогащение легкой компоненты до 82%). З. Соколова

67385. **Приготовление люминесцентно чистого антрацена. Вобецкий** (Příprava luminiscenčně čistého anthracenu. Vobecký Miloslav), Chem. listy, 1957, 51, № 11, 2138—2139 (чешск.)

Описан метод очистки антрацена для сцинтилляционных детекторов излучения. Антрацен очищают хроматографически в аппарате, в котором над столбиком Al_2O_3 находится антрацен, растворяемый гексаном, притекающим из поплавковой камеры; элюат в нижней колбе упаривается, и пары после конденсации в холодильнике поступают в поплавковую камеру над хроматографич. колонкой. Аппарат дает возможность хроматографирования большого кол-ва антрацена в осутствие O_2 воздуха, который вызывает фотохим. окисление антрацена в антрахинон. В очищенной таким образом пробе спектрофотометрически не были обнаружены ни карбазол, ни тетрацен. O. Knessl

67386. **Образцовая установка для измерения в рентгенах γ-излучения с энергией квантов до 1,5 *Мэв*. Аглинцев К. К., Остромухова Г. П., Юдин** М. Ф., Тр. Всес. н.-и. ин-та метрол., 1957, вып. 30 (90), 109—116

Описана эталонная установка для измерений в рентгенах излучения с энергией до 1,5 *Мэв*, созданная во ВНИИМ. Установка состоит из ионизационной камеры, заключенной в бак, внутри которого может поддерживаться давление воздуха до 15 *атм* (для полного использования ионизирующей способности вторичных электронов), диафрагмирующего устройства, выделяющего узкий пучок излучения известного диаметра и электрометрич. схемы. Для определения мощности дозы по плотности ионизационного тока в камере, кроме обычных поправок (на приведение к 0° и на поглощение γ-излучения), вводилась поправка на рекомбинацию по методу Яффе. Описано исследование режима работы камеры с Cs^{134} и Co^{60} и сравнение ее с государственным эталоном рентгена (Cr^{51}). Г. Радзиевский

67387. **Прибор для измерения поглощения γ-лучей в растворах солей тяжелых металлов. Тернау** (Gamma absorptiometer for solutions of heavymetal salts. Thurnau Donald H.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 12, 1772—1774 (англ.)

Описан прибор для определения конц-ии р-ров солей тяжелых металлов по поглощению в них γ-излучения, состоящий из защищенного свинцом источника γ-излучения (Am^{241}, дающий излучение с энергией 60 *кэв*), сосуда с исследуемым р-ром, сквозь который проходит коллимированный пучок γ-излучения, и детектора — фотоумножителя с кристаллом NaJ(Tl). Анодный ток фотоумножителя регистрируется самописцем. Прибор градуируется по р-рам известной конц-ии. Г. Радзиевский

67388. **Изотермический калориметр для измерения активности β-излучателей. Хольнова Е. А.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та метрол., 1957, вып. 30 (90), 18—24

Описан изотермич. азотный калориметр для измерения активности чистых β-излучателей. Собственно калориметр состоит из небольшого сосуда Дьюара с жидким азотом, в который помещают измеряемый препарат. Поглощение β-излучения приводит к испарению жидкого азота. После предварительной градуировки прибора с электрич. нагревателем, определяют объем выделившегося при измерении газообразного азота, измеряют поглощенную в калориметре энергию, а по ней, зная среднюю энергию β-спектра,— активность препарата. Для уменьшения теплопотерь собственно калориметр окружен еще двумя коаксиально расположенными сосудами Дьюара с жидким азотом. Для поддержания в калориметре постоянного давления и измерения объема выделяющегося газа предусмотрено спец. устройство. Г. Радзиевский

67389. **Автоматический адиабатический калориметр с бомбой. Реймонд, Канауэй, Гаррис** (An automatic adiabatic bomb calorimeter. Raymond W. F., Canaway R. J., Harris C. E.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 12, 501—503 (англ.)

Описан адиабатич. калориметр, построенный на базе изотермич. калориметра с бомбой. Автоматич. регулировка т-ры оболочки осуществляется с помощью двух термисторов, включенных в цепь моста, работающего на переменном токе. Фазочувствительный усилитель управляет силой тока в двух нагревателях. Один нагреватель предназначен для плавной регулировки т-ры, другой — для быстрого подъема т-ры. Отмечаются большие преимущества адиабатич. калориметра по сравнению с изотермическим. Воспроизводимость результатов опыта при подъеме т-ры на 1,9° составляет 0,34%. Г. Березин

67390. **Адиабатический калориметр с автоматическим регулированием. Минерб** (Réalisation d'un calorimètre adiabatique à régulation automatique. Minerbe Michel), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1957, № 499, 119—122 (франц.; рез. англ.)

Главной частью описываемой калориметрич. системы является устройство для регулировки нагрева оболочки калориметра с целью поддержания адиабатич. условий при выделении тепла в исследуемом образце цемента. Разность т-р измеряется термостолбиком из 5 спаев Cu — константан, и регулировка приходит в действие при разности т-р ~ 0,005°, т. е. 1 *мв*. Ток термостолбика трансформируется в прерывистый и усиливается в 10^7 раз, после чего приводит в действие тиратрон, включающий и выключающий нагрев. Проведена проверка работы калориметра. Возможно также изменение тока нагрева пропорционально отклонению зайчика гальванометра. А. Лихтер

67391. **Камера сгорания типа вихревой трубы Ранке. Виккерс** (Ranque vortex-tube combustion chamber. Vickers J. M. F.), Nature, 1957, 180, № 4597, 1271—1272 (англ.)

Описаны опыты, проведенные в камере сгорания типа вихревой трубы (Ranque G. J., J. phys. et radium, 1933, 4, 324). В диапазоне т-р 250—600° при постепенном обеднении смеси наблюдался переход от детонационных пламен с интенсивным тепловыделением и шумом к спокойному горению типа холоднопламенного с резким температурным градиентом во фронте пламени и с образованием больших кол-в CH_2O, CH_3CHO и C_2H_5CHO. Переход происходит при тем большем избытке воздуха, чем выше т-ра трубы. А. Соколик

67392. **Полярограф. Тамамуси** (Tamamushi Reita), Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1957, 11, № 8, 568—572 (японск.)

Популярный обзор. Библ. 7 назв. А. Сарахов

67393. **Новая полярографическая ячейка с выносным электродом сравнения. Доусек, Калоус** (Nová polarografická nádobka s oddělenou referentní elektrodou. Dousek František P., Kalous Vítěz), Chem. listy, 1957, 51, № 10, 1960—1962 (чешск.)

Описана видоизмененная конструкция полярографич. ячейки Калоусека (Heyrovský J., Kalousek M., Collection, 1939, 11, 464), отличающаяся от последней отсутствием мертвых пространств, что достигается применением вместо обычного крана двухходового крана спец. конструкции. В различных положениях

последний служит для слива вытекшей из капилляра Hg, слива проанализированного р-ра, промывания электролизера, для продувки инертным газом при удалении растворенного кислорода, для быстрой смены электролита в электроде сравнения. P. Zuman

67394. Прибор для исследования первых кривых $i—t$. Немец, Смолер (Zařízení pro výzkum prvních křivek $i—t$. Němec Ladislav, Smolér Ivan), Chem. listy, 1957, 51, № 10, 1958—1960 (чешск.)

Прибор представляет собой двухкаскадный электронный усилитель (коэф. усиления 1000), усиливающий и формирующий (с частотой капания Hg) острые импульсы для подачи на релаксационное реле (РР) — мультивибратор с двумя устойчивыми состояниями. В анодную цепь РР включено телефонное реле, закорачивающее сопротивление R (100 *Мом*), включенное последовательно с ячейкой. При включении РР (одновременно включается осветитель струнного гальванометра и мотор барабана с осциллографич. бумагой; скорость продвижения бумаги 1—5 *см/сек*) и наложении напряжения поляризации нужной величины на R возникает импульс напряжения, опрокидывающий РР. При этом срабатывает телефонное реле и закорачивается R. В дальнейшем кривые $i—t$ на первых каплях Hg записываются, как в обычной полярографии. P. Zuman

67395. Комбинированный электрод для потенциометрического микротитрования. Ломакина Л. Н., Агасян П. К., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 2, 219—220

Для усовершенствования комбинированного микроэлектрода конструкции Фрид (РЖХим, 1957, 8713) предлагается обматывать тонкую трубку у шлифа фильтровальной бумагой и плотно закрывать сосуд резиновой пробкой для устранения испарения воды. Можно шлиф из нижней части трубки перенести в верхнюю, что обеспечит полную герметичность прибора, при этом пространство между внутренней и внешней трубками заполняется агар-агаром с KCl. Такая модификация электрода обладает хорошей чувствительностью и может сохраняться длительное время. Т. Биринцева

67396. Прибор с магнитным сердечником для высокочастотного титрования. Накано, Сибата, Сацука (Nakano Kunio, Sibata Setsuko, Satsuka Akito), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1421—1422 (японск.)

67397. Прибор для автоматической оценки хроматограмм и электрофореграмм. Франек, Мастнер (Přístroj pro automatické vyhodnocování chromatogramu a elektroforeogramu. Franěk František, Mastner Jiří), Chem. listy, 1957, 51, № 9, 1773—1775 (чешск.)

Описан денситометр, позволяющий производить прямую регистрацию интеграла поглощения пятен, т. е. оценку кол-ва в-ва в пятнах при хроматографич. и электрофоретич. анализах на бумаге без последующего измерения поверхностей пятен, как это делается в обычных денситометрах. Описан наиболее подходящий метод нанесения проб и изучено влияние формы пятен, метода проявления и подготовки бумаги на результаты измерений. M. Ryba

67398. Практика газовой хроматографии. Амэномия (Amenomiya Yoshimitsu), Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1957, 10, № 11, 748—754 (японск.)

67399. Автоматический седиментационный анализатор. Хаякава, Тамоцу, Такаги, Макисима (Hayakawa Sohachiro, Tamotsu Takeshi, Takagi Ryoichiro, Makishima Shoji), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 10, 1249—1252 (японск.)

67400. Использование градиентов плотности для анализа распределения частиц по размерам. Биверс (Use of density gradients for size distribution analysis. Beavers A. H.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1958, 22, № 1, 12—14 (англ.)

Из керосина и бромбензола приготовлена смесь с линейным градиентом плотности и чувствительностью до 0,00001 *г/мл*. Смесь использована для измерений уд. веса малых капель суспензий глины или почвы. Из суспензии на соответствующей глубине при помощи микропипетки отбиралась капля (0,005 *мм*) и вносилась в среду с градиентом плотности. Капля располагается в смеси на уровне, соответствующем ее плотности; последняя зависит от конц-ии твердых в-в. Уровень определяется при помощи катетометра и сопоставляется с уровнями для эталонов, плотность которых известна. Данный метод особенно пригоден для анализа распределения размеров частиц с диам. $< 0,002$ *мм*. Ввиду малых кол-в суспензии, требуемых для измерения, можно пользоваться скоростной центрифугой. Метод дает более воспроизводимые результаты, чем стандартный метод пипеток, более удобен при анализе распределения частиц по размерам таких в-в, как глина, не менее точен, чем стандартный метод, для частиц диам. 0,002—0,02 *мм* и требует меньших затрат времени. В. Дунский

67401. Метод электрического моделирования, для определения проницаемости ненасыщенных пористых материалов. Пробин (An electrical analogue method of prediciting the permeability of unsaturated porous materials. Probine M. C.), Brit. J. Appl. Phys., 1958, 9, № 4, 144—148 (англ.)

Методом электрич. моделирования исследована зависимость проницаемости ненасыщ. пористых материалов в зависимости от содержания влаги. Гидравлич. сопротивление водяных каналов в пористом материале представлялось в виде электрич. сопротивления, а 3-мерная сетка водяных каналов представлялась 3-мерной сеткой сопротивлений. Для всех сопротивлений в цепи электрич. сопротивление противоположных граней сетки предполагается обратно пропорциональным проницаемости при насыщении. Пустые каналы не влияют на передачу жидкости, так что высушивание материала представляется прогрессивно удаляющимися сопротивлениями, представляющими большую часть остающихся каналов, заполненных водой. Таким образом, уменьшение проницаемости материала при сушке может быть связано с содержанием влаги. Результаты расчета методом моделирования находятся в очень хорошем согласии с экспериментально определенными величинам. Из резюме автора

67402. Измерения вязкости при высоких давлениях. Хейне (Viskositätsmessungen bei hohen Drucken. Heyne L.), Exptl. Techn. Phys., 1957, 5, № 6, 261—270 (нем.)

Предложена конструкция вискозиметра, позволяющая измерять вязкость конц. р-ров высокополимеров при давл. до 8000 *атм* и при разных т-рах. Измерения вязкости основаны на определении времени падения шарика в наклонной трубке, наполненный исследованным р-ром, и могут при подборе соответствующих шаров охватить интервал 10—50 000 *спуаз*. Предложены схемы и дано подробное описание вискозиметра и его вспомогательных узлов (камеры высокого давления, осциллографич. блока регистрации скорости падения шарика и др.). Приведены эксперим. данные по измерению вязкости р-ров разной конц-ии полистирола-III в бромбензоле и толуоле при разных давлениях (до 6000 *атм*) и т-рах ~20—30°. С. Бык

67403. Сравнительная оценка качества различных типов поглотительных сосудов к аппарату Орса. Каван, Баше (Porovnávání činnosti různých typů absorpčních pipet pro orsatovy přístroje. Kavan I., Baše J.), Paliva, 1958, **38**, № 3, 84—85 (чешск.; рез. русск., нем.)

В связи с разработкой стандарта на газоанализаторы исследованы 8 распространенных в. Чехословакии типов поглотительных сосудов к аппарату Орса и даны рекомендации для лучших из них. Я. Сатуновский

67404. Дискуссия по статье: Крока «Электрические анализаторы шахтных газов» (Dysusie. Na marginesie artykułu opisującego gazoanalizator opracomany pdzez Edwarda Kroka), Przegl. górniczy, 1958, **14**, № 1, 50—52 (польск.)

Показано, что повышение чувствительности путем применения двух мостовых схем в ранее описанном газоанализаторе (РЖХим, 1958, 24986) достигается за счет неоправданного усложнения конструкции прибора и сопровождается увеличением ошибок измерения. Предложено упрощение схемы указанного прибора путем использования одного измерительного моста, состоящего из двух фотоэлементов и двух электронных ламп, в общую анодную цепь которых введена первичная обмотка трансформатора. Вторичная обмотка трансформатора подключена к усилительно-выпрямительному блоку со стрелочным индикатором.

Б. Каплан

67405. Эффективность действия термического преципитатора. Уотсон (The sampling efficiency of the thermal precipitator. Watson H. H.), Brit. J. Appl. Phys., 1958, **9**, № 2, 78—79 (англ.)

Предложено эмпирич. выражение для к.п.д. преципитатора в функции $\varphi(p)$ безразмерного параметра $p = \varrho d_2 V/18\,\eta\,D$, где ϱ — плотность частиц, d — диаметр частиц, η — вязкость воздуха, D — величина промежутка между проволокой и покровным стеклом. Зависимость между φ (p) и p построена на основани экспериметрим. данных, полученных для частиц шеллака размером 2,5—30 μ при стандартной скорости потока 6,7 *мл/мин*. Для проверки правильности предложенной зависимости при других скоростях через 2 термич. преципитатора просасывался аэрозоль угольной пыли и частиц, пластмассы со скоростями ниже и выше стандартного значения. Получено хорошее согласование между экспериментом и значением к. п. д. из эмпирич. ур-ния. С. Яновский

67406. Приготовление образцов с помощью суперцентрифуги. Попялковский Ю. К., Заводск. лаборатория, 1958, **24**, № 2, 239—240

Нанесение частиц на подложку производится в центрифуге С-45. Суспензия исследуемого в-ва подается в центрифугу после установления постоянной скорости вращения ротора. При центрифугировании не происходит разделения частиц по размерам и плотности. Плотность распределения частиц на подложке зависит от положения предметной сеточки в роторе. Описанная методика применена для приготовления образцов для электронномикроскопич. и электронографич. анализов. В. Лыгин

67407. Получение газа для лабораторных горелок карбюрацией бензина с одновременной вентиляцией помещения. Колчев (Начин за получаване на лабораторен газ за горелките в химическите лаборатории чрез карбуриране на бензин, комбиниран едновременно с вентилация на лабораторното помещение и камината. Колчев Л.), Фармация (Бълг.), 1957, **7**, № 6, 39—40 (болг.)

Описана карбюрационная установка для произ-ва бензино-воздушного газа на 5—10 лабор. горелок; вентилятор установки, нагнетающий воздух в карбюратор, используется одновременно для вентиляции помещения. К. Зарембо

67408. Регулятор температуры оболочки лабораторной дистилляционной колонки. Гутла (Regulátor teploty pláště laboratorní destilační kolony. Hutla Vlastimil), Chem. litsty, 1957, **51**, № 10, 1964—1965 (чешск.)

Сконструирован дифференциальный регулятор т-ры оболочки колонки, регулируемой по т-ре колонки. Т-ры в колонке и оболочке измеряются термометрами сопротивления, включенными в мост Уитстона. Заданная разность т-р колонки и оболочки устанавливается потенциометром, входящим в схему моста. Сигнал разбаланса моста после усиления тиратронным реле приводит в действие электромотор, связанный с вариаком (лабор. автотрансформатор), питающим нагреватель оболочки. K. Setinek

67409. Простая водяная блокировка. Вуц (Ein einfacher Kühlwasserkontrollschalter. Wutz Max), Vakumm-Technik, 1957, **6**, № 8, 193 (нем.)

Предложена водяная блокировка для отключения нагревателя диффузионного насоса при понижении давления воды в системе охлаждения. Водяная блокировка состоит из бакелитового сосуда, последовательно включенного в цепь охлаждения насоса. В сосуде расположены 2 концентрич. угольных электрода (Э). Один Э заземлен, а другой соединен с нагревателем. При нормальном давлении вода заполняет сосуд и оба Э погружены в воду. Падение напряжения между Э составляет < 1 *в* при нагревателе мощностью 500 *вт*. При понижении давления охлаждающей воды сосуд частично или полностью освобождается от воды и электрич. цепь между Э увеличивает свое сопротивление или полностью разрывается. А. Лошманов

67410 П. Трубка Гейгера для определения радиоактивности. Йосида Итиро. Японск. пат. 1990, 20.03.56

Предложена технология изготовления Г.-М.-счетчиков, значительно уменьшающая их стоимость. Герметизация слюдяного окошка с фольгами из Sn, Al и Ni осуществляется простым припаиванием их к Cu-кольцу, предварительно впаянному в корпус счетчика, изготовленный из обыкновенного стекла. Такая технология исключает применение дорогих тугоплавких стекол, применявшихся ранее для герметизации.

М. Плотников

67411 П. Головка для фракционирующей колонки со спиральной лентой. Нерхейм (Head for spinning band fractionator. Nerheim Arvie Glenn) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2764534, 25.09.56

Для данной скорости вращения спиральной ленты эффективность колонки падает с ростом скорости перегонки и возрастает с ростом скорости вращения ленты, но возникающая при этом вибрация снижает эффективность. Разработана съемная головка для небольших лабор. колонок, устраняющая вибрацию при скоростях вращения до 6000 об/мин. Через головку проходят вал, на котором вращается лента, и термопара. Игольчатый клапан управляется электромагнитным устройством. Небольшой зазор между вращающейся лентой и стенками трубки обеспечивает хороший контакт пара и рефлюкса. Б. Анваер

67412 П. Бюретка для титрования воды йодным раствором по методу Фишера и для хранения раствора. Лохман (Vorratsbürette zum Titrieren von Wasser mit Jodlösung nach K. Fischer. Lochmann Günter). Пат. ФРГ 1000169, 19.06.57

Для устранения влияния влажности воздуха при титровании р-ром Фишера предложена бюретка (Б), соединенная с резервуаром для запаса р-ра, имеющим форму широкой трубки и припаянным к Б парал-

лельно последней. Слив Б устроен в виде капиллярной трубки с загнутым вверх концом и служит одновременно для перемешивания р-ра при вращении сосуда, в котором происходит титрование. Для заполнения Б р-ром все устройство, наклоняют, и р-р из резервуара переливается в Б через трубку, соединяющую их верхние части. Б. Анваер

67413 П. Устройство для определения влажности материала путем измерения объема газа, возникающего при разложении воды газообразующими веществами, например, при разложении воды (поглощенной материалом) карбидом кальция. Еничек (Zařízení k stanovení vlhkosti zboží měřením objemu plynu, vzniklého rozkladem wody plynotvorných látek, na příklad karbidu vápenatého vodou, pohlcenou zbožím. Jeníček Ladislav), Чехосл. пат. 85573, 15.02.56

Устройство состоит из ступки с боковым отводом для газа и пестиком. На ступку накладывают эластичный резиновый футляр, через который проходит пестик. Обе части герметически скрепляют. Для предупреждения преждевременного соприкосновения CaC_2 с навеской образца карбид помещают в стеклянные ампулки или прессуют в таблетки, надежно защищенные от влияния влажности воздуха, которые при работе разбивают пестиком. Видоизменение того же устройства предложено в виде резинового мешка, надетого на полую камеру, снабженную отводом для газа. В стенке камеры имеется полукруглое отверстие, через которое проходит ложка для заправки избытком порошкообразного карбида. Поворотом камеры содержимое ложки выгружают в полое пространство камеры, затем ложку удаляют и на камеру надевают резиновый мешок, в котором находится навеска исследуемого образца. В-ва вводят в соприкосновение и растирают снаружи пальцами. Результат получается через 2 мин. с точность +2%. И. Елинек

67414 П. Мешалка для вакуумного перегонного куба. Роз, Сандерс (Agitator for vacuum still. Rose Arthur, Sanders William W.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2784150, 5,03.57

Предложено устройство для предотвращения сильных ударов при кипении вязких жидкостей в вакуумном перегонном кубе, состоящее из стеклянного стержня, на нижнюю часть которого, погруженную в жидкость, нанизан ряд полусферич. опрокинутых чашек с отверстиями. В верхнюю часть стержня впаян кусочек мягкого Fe. С помощью внешнего электромагнита стержень можно привести в периодич. вертикальное возвратно-поступательное движение. При этом чашки, пересекая поверхность жидкости, разбрызгивают ее, что способствует быстрому установлению равновесия между жидкой и парообразной фазами; с другой стороны, чашки облегчают выход паров из массы жидкости без сильного ее перегрева и ударов. Движущаяся часть не требует смазки и подшипников и целиком находится внутри эвакуированного объема. Оптимальная частота колебаний стержня 1—3 *гц*. Э. Финкель

См также: Аппаратура для исследования конденсированных фаз 66749. Автоматические измерительные приборы 67769. Ванна для проявления с автоматич. регулировкой т-ры 67783. Электронный влагомер 67785. Автоматический вискозиметр 67791. Усовершенствование электрических газоанализаторов 67792. Автоматический прибор для определения кремнесодержания воды 67870. Аппарат для определения F- в воде 67873. Автоматическая пипетка 68903. Аппарат для непрерывного электрофореза 25647Бх. Лаборатор. оборудование для лиофильной сушки 25739Бх

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 67415—67687 № 20 25 октября 1958 г.

II

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

67415. **Новые ароматические системы. I. Ферроцен как ароматическая система.** **Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г. II. Небензоидные ароматические системы — катион тропилия и анион циклопентадиенила.** **Курсанов Д. Н., Вольпин М. Е., Парнес З. Н.,** Хим. наука и пром-сть, 1958, 3, № 2, 146—158, 159—173
Обзоры. Библ. 124 и 88 назв.

67416. **Некоторые вопросы теории цветности органических соединений.** **Измаильский В. А.,** Хим. наука и пром-сть, 1958, 3, № 2, 232—248
Обзор. Библ. 128 назв.

67417. **Строение и цвет формазановых соединений.** **Циглер** (Constitution et couleur des composés formazanes. Ziegler Herbert), Meded. Vlaamse chem. veren., 1958, 20 № 1, 1—11 (франц.; рез. флам., нем., англ.)
См. РЖХим, 1958, 40656.

67418. **Роль поворотной изомерии в оптической активности.** **Потапов В. М., Терентьев А. П.,** Вестн. Моск. ун-та, 1957, № 5, 163—170
На основании обзора литературных данных и работ авторов рассмотрен вопрос о величине оптич. активности с точки зрения образования поворотных изомеров, имеющих определенную геометрич. форму при затрудненном свободном вращении вокруг простых связей. Библ. 23 назв. Из резюме авторов

67419. **Электрофильный характер карбэтоксикарбена.** **Скелл, Эттер** (Electrophilic character of carbethoxycarbene. Skell P. S., Etter R. M.), Chemistry and Industry, 1958, № 21, 624—625 (англ.)
Определены относительные константы скорости ($k_{\text{отн}}$) взаимодействия карбэтоксикарбена $:CHCOOC_2H_5$ (I) (получающегося при катализируемом $CuSO_4$ распаде $N_2CHCOOC_2H_5$) с олефинами: гексеном-1 ($k_{\text{отн}}$ 1,0), циклогексеном (1,1), триметилэтиленом (1,8), тетраметилэтиленом (1,8). Значительно меньшую селективность при р-ции I с олефинами, чем при р-ции дибромкарбена $:CBr_2$ (II) (ср. РЖХим, 1957, 51136) авторы объясняют большей стабильностью основного состояния II, чем I и, следовательно, большей реакционной способностью I. Стабильность II, по-видимому, связана с взаимодействием вакантной *p*-орбиты со свободными парами *p*-электронов атомов Br (принимая, что в карбенах осуществляется sp_2-гибридизация и одна *p*-орбита является вакантной). В I более выгодно взаимодействие π-электронов C=O-связи не с вакантной *p*-орбитой, а со свободной парой электронов карбенового атома C. При этом плоскость вакантной *p*-орбиты оказывается ортогональной к плоскости карбонильной π-орбиты и их взаимодействие делается невозможным. М. Вольпин

67420. **О промежуточных процессах или мезомеханизме.** **Прево** (Sur les processus intermédiaires ou mésomécanismes. Prévost Charles), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11—12, 1489—1494 (франц.)
Путем логических рассуждений, исходя из нескольких аксиом, автор приходит к выводу, что р-ции нуклеофильного замещения, которые не могут считаться идущими ни по бимолекулярному механизму, ни по механизму с образованием иона карбония, в действительности протекают не как конкуренция этих предельных механизмов, а идут по единому «промежуточному» механизму. Многие эксперим. данные находятся в хорошем согласии по крайней мере с качественной точки зрения с этой концепцией. При современном состоянии теоретич. химии было бы преждевременно рассматривать колич. подтверждения предлагаемого механизма. Резюме автора

67421. **Ацетолиз циклопентил-1-*d*-*n*-толуолсульфоната.** **Стрейтуисер, Фейи** (Acetolysis of cyclopentyl-1-*d* toluene-*p*-sulphonate. Streitwieser A., Jr, Fahey R. C.), Chemistry and Industry, 1957, № 43, 1417—1418 (англ.)
Показано, что замещение α-H в циклопентил-*n*-толуол-сульфанате на D заметно снижает скорость ацетолиза. Изотопный эффект k_H/k_D= 1,16. При восстановлении циклопентанона $LiAlD_4$ при 80° образуется циклопентанол-1-D, который обычным методом превращен в циклопентил-1-D-*n*-толуолсульфонат, т. пл. 25,5—26°. Р. Кудрявцев

67422. **Этинилирование 4-*трет*-бутилциклогексанона и кинетика омыления эфиров этинилкарбинола.** **Хенньон, О'Шей** (Ethynylation of 4-*t*-butylcyclohexanone and kinetics of saponification of the ethynylcarbinol esters. Hennion G. F., O'Shea Francis X.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 614—617 (англ.)
Путем этинилирования 4-*трет*-бутилциклогексанона (I) ацетиленидом натрия в жидком NH_3 получены 1-этинил-*транс*-4-*трет*-бутилциклогексанол (*трет*-бутил и гидроксил экваториальные) (II) и 1-этинил-*цис*-4-*трет*-бутилциклогексанол (*трет*-бутил и этинил экваториальные) (III) в соотношении II : III = 8 : 1. Кон-

фигурация II и III установлена на основании изучения кинетики омыления в 80%-ном водн. р-ре ацетона *n*-нитробензоатов 4-*трет*-бутилциклогексанола со следующими заместителями в положении 1 (экваториальные и аксиальные соответственно): C≡CH (**IV**, **V**), $CH{=}CH_2$ (**VI**, **VII**), CH_2CH_3 (**VIII**, **IX**); H (**X**, **XI**), а также на основании хроматографич. анализа. Кроме того, изучена кинетика омыления *n*-нитробензоатов циклогексанола со следующими заместителями в положении 1: C≡CH (**XII**), $CH{=}CH_2$ (**XIII**), CH_2CH_3 (**XIV**), H (**XV**), а также следующих соединений общей ф-лы $(C_2H_5)_2CROCOC_6H_4NO_2$, где R = C≡CH (**XVI**), R = $CH{=}CH_2$ (**XVII**), R = C_2H_5 (**XVIII**). Константы скорости рассчитаны по ур-нию второго порядка. Показано, что **V**, **VII**, **IX** с экваториальным положением эфирной группы, омыляются с большей скоростью, чем соответствующие аксиальные эфиры (**IV**, **VI**, **VIII**). Замена H-аксильного в **X** на этинильную группу ведет к уменьшению скорости омыления на 50%. Сравнение скоростей омыления **X** и **XI** с **XV** показывает, что *n*-нитробензоатная группа более устойчива в экваториальном положении, а не в аксиальном. Из скоростей омыления **IV**, **V** и **XII** следует, что этинильная группа занимает предпочтительно экваториальное положение. Показано, что скорости омыления **XVI**—**XVIII** равны скоростям **IV**, **VI** и **VIII**. **II** и **III** получались путем добавления безводн. эфирного р-ра **I** к р-ру ацетиленида натрия в жидком NH_3; выход **II** 62%, т. пл. 101—102°; выход **III** 6%, т. пл. 62—64° (из петр. эф.). **IV** получен из **III**, выход 66%, т. пл. 148—149° (из CH_3OH). **VII** получен частичным гидрированием **V** при 20° в р-ре петр. эфира в присутствии 5% $Pd/BaCO_3$; выход 81%, т. пл. 115—116,5°. **VI** получен аналогичным путем из **IV**; выход 90%, т. пл. 116—117°. **IX** получен полным гидрированием **II**; выход 73%, т. пл. 117—117,5° (из CH_3OH). **VIII** получен аналогичным путем; выход 50%, т. пл. 82—83° (из CH_3OH). **XVIII** получен с выходом 59%, т. пл. 42,5—43,5°.

А. Слинкин

67423. Реакции диолефинов при высокой температуре. I. Кинетика циклизации 3,7-диметилоктадиена-1,6. **Хантеман, Керри** (Reactions of diolefins at high temperatures. I. Kinetics of the cyclization of 3,7-dimethyl-1,6-octadiene. Huntsman William D., Curry Thomas H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 9, 2252—2254 (англ.)

Показано, что *трет*-бутилперекись и окись этилена при 300 и 496° соответственно не оказывают влияния на циклизацию 3,7-диметилоктадиена-1,6 (**I**), протекающую с образованием 1,2-диметил-3-изопропенилциклопентана (**II**). Циклизация **I** является р-цией первого порядка с $E_{акт}$ 35,2 *ккал/моль* и $\Delta S_{акт}$ —18 *кал/град*. Окись азота не ингибирует процесс. Все это указывает на отсутствие свободно-радикального механизма циклизации. Предложена схема р-ции.

Л. Романов

67424. Реакции галоидметаллалкоголятов. V. Механизм взаимодействия галоидмагнийкарбинолятов со сложными эфирами. **Лапкин И. И., Лапкина О. М., Рыбакова М. Н.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 391—398

Взаимодействие $R_2CHOMgX$ (**I**) (X = галоид, R = = арил) со сложными эфирами $HCOOC_2H_5$ (**II**), $(COOC_2H_5)_2$ (**III**) и $CH_2(COOC_2H_5)_2$ (**IV**) идет с промежуточным образованием замещ. ацеталей: **I** + **II** → → $R_2CHOCH(OC_2H_5)(OMgX)$ (**V**); **I** + **III** → $R_2CHOC(COOC_2H_5)(OMgX)(OC_2H_5)$, которые затем разлагаются из-за малой прочности R_2CH—O-связи: **V** → R_2CHX + + $CH(OC_2H_5)O_2Mg$. **V** [R = *симм*-$C_6H_2(CH_3)_3$] (**Va**) из-за стерич. препятствий стабилизируется в виде диарилметана: **Va** → $[(CH_3)_3C_6H_2]_2CH_2$ (**VI**) + $CO(OC_2H_5)(OMgX)$. В случае **III** из-за отсутствия в продукте присоединения $[(CH_3)_3C_6H_2]CHOC(COOC_2H_5)(OC_2H_5)(OMgX)$ подвижного H вместо **VI** образуется $[(CH_3)_3C_6H_2]_2CHOH$. Замедленное образование R_2CHBr при действии **IV**, диэтилсульфата, $(CH_2COOC_2H_5)_2$ на **I** служит причиной образования простых эфиров по схеме: R_2CHBr + + $R_2CHOMgBr$ → $(R_2CH)_2O$ + $MgBr_2$. Нагреванием эквимолярной смеси соответствующего **I** с **II**—**IV** получены [перечислены сложный эфир, продукт р-ции, т. пл. в °C (из петр. эф)]: **II**, $[2,5\text{-}(CH_3)_2C_6H_3]_2CHBr$, 95—6; **I**, *o*-толил-α-нафтилметилхлорид, 91; **I**, мезитил-α-нафталиметилхлорид, 98; **I**, мезитил-α-нафтилметилбромид, 100; I, $(CH_3)_5C_6CHBrC_6H_5$, 98; **II**, $(n\text{-}CH_3C_6H_4)_2$-CHBr, 49; **III**, $(n\text{-}CH_3C_6H_4)_2O$. 186 (из петр. эф.-толуола, 1 : 1); **III**, $(o\text{-}CH_3C_6H_4)_2O$, 172 (из петр. эф.-толуола). Исходные R_2CHOH синтезированы конденсацией соответствующего арилмагнийбромида с нафтойным альдегидом (перечислены карбинол, выход в %, т. пл. в °C): *n*-ксилил-α-нафтилкарбинол, 52, 122 (из петр. эф.-толуола, 1 : 1); $[2,5\text{-}(CH_3)_2C_6H_3]_2CHOH$, 48, 144 (из толуола), *o*-толил-α-нафтил-карбинол, 48, 120—121 (из петр. эф.-бзл.); мезитил-α-нафтилкарбинол, 33, 131 (из петр. эф.-толуола). Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 28735.

А. Гриб

67425. Количественное изучение разложения N-бромацетамида в хлороформе и этиловом спирте. **Баклс, Симпсон, Эджелл** (A quantitative study of the decompósition of N-bromoacetamide in chloroform and ethylalcohol. Buckles Robert E., Simpson Booker T., Edgell Walter F.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 3, 483—485 (англ.)

Йодометрически и по выделению HBr изучено разложение N-бромацетамида (**I**) в подкисленных H_2SO_4 водн. р-рах и в смеси хлороформ (**II**)-этиловый спирт (**III**). Показано, что при разложении **I** в кислой среде образуются 2 *экв* йода, в нейтр. среде 1 *экв* йода на 1 моль **I**. Ход р-ции соответствует ур-нию (1), если разложение ведется в нейтр. среде, ур-нию (2), если к-та добавляется после разложения **I**, и суммарному ур-нию (3), если к-та и KJ добавляются одновременно: 1) 6 **I** + $10J^-$ + $3H_2O$ → $6CH_3CONH_2$ + $3J_3^-$ + $6Br^-$ + + JO_3^-; 2) JO_3^- + $8J^-$ + $6H^+$ → $3J_3^-$ + $3H_2O$; 3) **I** + + $3J^-$ + H^+ → CH_3CONH_2 + J_3^- + Br_1^-. Разложение **I** в **II** сопровождается, по-видимому, окислением **II** до фосгена и HCl кислородом воздуха. При разложении **I** в среде **II**—**III** бром выделяется либо в виде Br_2, либо в виде HBr, причем HBr, образующийся за счет окисления **III** в обнаруженный аналитически CH_3CHO, быстро реагирует с **I** с образованием Br_2. Считая, что р-ции **I** с HBr и с **III** первого порядка, авторы нашли что скорость р-ции **I** с HBr в $1{,}3 \cdot 10^4$ раза больше скорости р-ции **I** с **III**.

А. Слинкин

67426. Перегруппировка Фриса. Часть IV. Исследование обратимости реакции. **Каллинан, Эдуардс** (The Fries rearrangement. Part IV. Study of the reversibility of the reaction. Cullinane N. M., Edwards B. F. R.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 434—438 (англ.)

Проверено одно из доказательств обратимости р-ции Фриса — литературные данные об образовании соответствующих эфиров при взаимодействии (+)-камфорсульфокислоты-10 с *n*-оксикетонами (ОК), полученными перегруппировкой Фриса из *м*-толилацетата, -бензоата, -фенилацетата и из ацетатов тимола и карвакрола (Rosemund, Schnurr, Liebigs Ann. Chem., 1928, 460, 56). Колич. изучение этих р-ций в тех же условиях показало, что после обработки камфорсульфокислотой регенерируется 70—91% взятого ОК и только

ИСПРАВЛЕНИЯ

В РЖХимия № 19 за 1958 год замечены опечатки. Просьба наклеить на соответствующие строки прилагаемые исправленные тексты.

К реферату 63424 (1-я строка от начала)

63425. **Электронно-колебательные состояния окта-**
эдрических комплексов. Моффитт, Торсон (Vib-

К реферату 64792 (7-я строка от конца)

напряженного состояния границ. Дефекты структуры
определяют дислокацию возможных очагов КР и ока-
зывают решающее влияние на процесс его развития.

К реферату 65963 (5-я строка от конца)

равновесия, заполненность сосуда продуктом, кон-
струкция выпускного клапана. При надлежащем под-
боре и соотношении этих факторов можно значитель-
но расширить ассортимент пищевых аэрозолей (соусы,

небост
ацилы
4—5,7
Ацилі
образ
ОК.
произ
тах. І
ладал
в одн
ветств
Часть
67427.
хлор
мети
моче
rear
ally
urea
I. J
J. A
При
ристо
в аце
метил
фенил
γ,γ-ди
дибут
мочев
гирую
чиняе
в случ
Отсуто
чае I
пятств
стерич
копла
электр
го за
РЖХи
67428.
zur
ter)
(нем
Опис
COCH=
=CHC
нилгид
зоина
вать
(C_2H_5)
(IVв).
свойст
агенто
няемо
ны ОМ
в %, т
IVб, 4
116—1
CH_3OH
(из сп
т. пл.
53, 123
гидрат
(из 50
IVв, 5
80%-но
II, IVв
52—54
[хлорги
IVв, 5
и фен

небольшое кол-во ОК расщепляется на фенольные и ацильные компоненты. В различных опытах выделено 4—5,7% *м*-крезола, 15% тимола и 21% карвакрола. Ацильные компоненты могут реагировать с фенолами, образуя *о*-оксикетоны, или ацилировать ОН-группу ОК. Небольшие примеси *о*-оксикетонов и ацильных производных ОК были обнаружены в некоторых опытах. При действии на ОК конц. H_2SO_4 или HCl преобладало разложение, выделено ~ 90% фенолов. Ни в одном из опытов не наблюдалось образования соответствующих эфиров, т. е. обратимости р-ции Фриса. Часть III см. РЖХим, 1958, 25050. А. Курсанова

67427. Аллильные перегруппировки. XXXIX. Реакции хлористого α,α-диметилаллила и хлористого γ,γ-диметилаллила с тиомочевиной и замещенными тиомочевинами. Рул, Уилк, Ригли, Янг (Allylic rearrangements. XXXIX. The reaction of α,α-dimethylallyl chloride and γ,γ-dimethylallyl chloride with thiourea and substituted thioureas. Rule J. M., Wilk I. J., Wrigley T. I., Young William G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 24, 6529—6530 (англ.)

При р-ции хлористого α,α-диметилаллила (**I**) и хлористого γ,γ-диметилаллила (**II**) с тиомочевиной (**III**) в ацетоне при 25° образуется лишь хлористая γ,γ-диметилаллилизотиомочевина. При р-ции **I** и **II** с N,N′-дифенилтиомочевиной образуется только хлористая γ,γ-диметилаллил-N,N′-дифенилизотиомочевина. N,N′-дибутилэтилентиомочевина, N,N,N′,N′-тетраметилтиомочевина (**IV**) и N,N′-дибензоилтиокарбанилид не реагируют с **I** и **II**. Скорость р-ций **III** с **I** и **III** с **II** подчиняется ур-нию второго порядка. Энергия активации в случае **I** составляет 18,68, в случае **II** 13,68 *ккал/моль*. Отсутствие продукта замещения при α-С-атоме в случае **I** и γ-С-атоме в случае **II** объясняется стерич. препятствиями. Отсутствие р-ции **I** и **II** с **IV** объясняется стерич. влиянием заместителей в **IV**, препятствующих копланарности системы и мезомерному смещению электронов, приводящему к появлению отрицательного заряда на атоме S. Сообщение XXXVIII см. РЖХим, 1958, 50268. А. Слинкин

67428. О реакции Манниха. Рид, Кейль (Beiträge zur Mannich-Reaktion. Ried Walter, Keil Günter), Liebigs Ann. Chem., 1957, **605**, № 1—3, 167—179 (нем.)

Описано определение кислотности СН-группы C_6H_5-$COCH{=}NOH$ (**I**), $C_6H_5COCH{=}NNHC_6H_5$ (**Ia**), $C_6H_5CH{=}$$={CHCOCH{=}NOH}$ (**Iб**), $CH_3COCH{=}NNHC_6H_5$ (**Iв**), фенилгидразона (**II**) пиридинальдегида-2 (**IIa**) и бензоина (**III**) на основании их способности образовывать основания Манниха (ОМ) с $(CH_3)_2NH$ (**IV**), $(C_2H_5)_2NH$ (**IVa**), пиперидином (**IVб**) и морфолином (**IVв**). Метод основан на сходстве электрофильных свойств иона $R_2NCH_2^+ \rightleftarrows R_2N^+{=}CH_2$, являющегося агентом р-ции Манниха, и $C_6H_5N_2^+$ (обычно применяемого для определения кислотности). Синтезированы ОМ (перечисляются **I**—**Iв**, **II**, **III**, амин, выход ОМ в %, т. пл. в °С): **I**, **IV**, 17, 123—124,5 (из CH_3OH); **I**, **IVб**, 46, 136,5—138 (из 80%-ного CH_3OH); **I**, **IVв**, 46, 116—117 (из 50%-ного сп.); **I**, **IVa**, 52, 84,5—86 (из CH_3OH); **Iб**, **IVб**, 13, 153—154 (из сп.); **Ia**, **IV**, 69, 75—76 (из сп.) [хлоргидрат ОМ (**V** основание) выход 75%, т. пл. 193° (разл.)]; **Ia**, **IVб**, 56, 93—94 (из сп.); **Ia**, **IVв**, 53, 123—124 (из сп.) (ОМ **Va**); **Iв**, **IV**, 63 [в виде хлоргидрата, выход 74%, т. пл. 169—170° (разл.)], 43—44 (из 50%-ного сп.); **Iв**, **IVб**, 62, 105—106 (из сп.); **Iв**, **IVв**, 58, 115,5—117 (из сп.); **II**, **IV**, 32, 73—75 (из 80%-ного сп.) (ОМ **VI**); **II**, **IVб**, 61, 105—106 (из сп.); **II**, **IVв**, 47, 102,5—104 (из сп.) (ОМ **VIa**); **III**, **IV**, 37, 52—54 (из 80%-ного сп.); **III**, **IVб**, 58, 65—67 (из сп.) [хлоргидрат ОМ (**VII** основание), т. пл. 177—179°]; **III**, **IVв**, 55, 91—93,5 (из сп.). Получить ОМ из оксимов и фенилгидразонов C_6H_5CHO (**VIII**), $C_6H_5CH{=}CHCHO$, *о*-$NO_2C_6H_4CHO$, $C_6H_5C({=}NOH)CHO$ и $C_6H_5C({=}NNH$-$C_6H_5)CHO$ не удалось. Это говорит о том, что кислотность СН-группы зависит от присутствия соседней СО-группы. Получить ОМ из оксима **IIa** и α-пиридоина также не удалось. Гидрирование 0,015 моля **VII** (60 *мл* спирта, 1 *г* 5%-ного Pd/C в 20 *мл* спирта, 0,02 моля 2 н. HCl, 5 час., 0°, 760 *мм*) приводит к хлоргидрату 1,2-дифенил-1,2-диокси-3-(N-пиперидино)-пропана; выход 94%, т. пл. 259—262°; основание (**IX**), т. пл. 91—93° (из водн. сп.). При расщеплении **IX** действием $Pb(CH_3COO)_4$ образуется **VIII** (выделенный в виде его фенилгидразона с выходом 95%), а при нагревании 0,01 моля **VII** и $C_6H_4(NH_2)_2$-*о* (2,5 часа, 160—170°, N_2) получен 2,3-дифенилхиноксалин [выход 35%, т. пл. 123—125° (из сп.)], причем промежуточно, по-видимому, образуется 2,3-дифенил-3-(N-пиперидинометил)-3,4-дигидрохиноксалин, изолировать который не удалось. При кипячении 1 *г* **V** в 50 *мл* **IVв** (20 час.) и 0,7 *г* **VI** в 25 *мл* **IVв** (15 час.) образуются соответственно **Va** (выход 52%) и **VIa**, выход 74%. Взаимодействие 1,5 *г* **V** с 1,1 *экв* $NO_2CH_2COOC_2H_5$ (**X**) (8 *мл* абс. эфира, 30-минутное кипячение; 16 час., 20°) приводит к соли **X** и **V** (**Xa**), выход 2%, т. пл. 191—193°. При обработке **Xa** разб. р-ром NH_3 регенерируется **V**. В. Зарецкий

67429. Реакция расщепления гексамина и его производных. XV. Влияние формальдегида и органических растворителей на кислотное расщепление гексамина. XVI. Влияние нейтральных солей на кислотное расщепление 1,3,5-тринитрозо-1,3,5-триазациклогексана. XVII. Влияние растворителя на кислотное расщепление 1,3,5-тринитрозо-1,3,5-триазациклогексана. XVIII. Влияние нейтральных солей и кислот на расщепление гексамина. Тада (Decomposition reaction of hexamine and its derivatives. XV. Effect of formaldehyde and organic solvents on the decomposition reaction of hexamine by acid. XVI. Effect of neutral salts on the acid decomposition of 1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazacyclohexane. XVII. Solvent effect on the acid decomposition of 1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazacyclohexane. XVIII. Effect of neutral salt and acid on the decomposition of hexamine. Tada Hikoji), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 3, 371—372; Нихон кагаку дзасси, J. chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 3, 434—437, 437—441, 1013—1017 (японск.)

XV. Определена скорость расщепления гексамина (**I**) при действии HCl (20 и 30°, $8{,}8 \cdot 10^{-2}$ *моля/л* **I**, HCl : **I** = 1 : 2) в присутствии различных кол-в (14—90%) глицерина, гликоля, CH_3OH, диоксана, *трет*-C_4H_9OH, *изо*-C_3H_7OH, ацетона, C_3H_7OH, C_2H_5OH, HCHO. Р-ция ускоряется добавками глицерина, гликоля, CH_3OH, диоксана и замедляется при добавлении *трет*-C_4H_9OH, *изо*-C_3H_7OH и ацетона. Небольшие кол-ва C_2H_5OH и C_3H_7OH замедляют р-цию, большие кол-ва ускоряют. Энергия активации и энтропия р-ции возрастают в присутствии гликоля и *трет*-C_4H_9OH по сравнению с р-цией без добавок. Добавки HCHO в кол-ве > 1 моля на 1 *л* линейно ускоряют р-цию.

Chem. Abstrs, 1957, **51**, № 15, 11357. Katsuya Inouye

XVI. Изучено влияние добавок нейтр. солей на скорость кислотного расщепления 1,3,5-тринитрозо-1,3,5-триазациклогексана. Хлориды металлов ускоряют р-цию в следующем ряду катионов: Li > Na > K > > Pb > Cs.

XVII. В случае замены воды на CH_3OH, C_2H_5OH, диоксан, C_3H_7OH или *трет*-C_4H_9OH скорость расщепления сначала снижается, но затем сильнее возрастает при приближении содержания р-рителя к 100 об.%.

XVIII. Дополнительные замечания к сообщению XVII. Сообщение XIV см. РЖХим, 1958, 31288.

Chem. Abstrs., 1957, **51**, № 1, 438; № 12, 8765.

T. Katsurai

67430. Реакции метилена. I. Этилен, пропан, циклопропан и *н*-бутан. Фрей, Кистяковский (Reactions of methylene. I. Ethylene, propane, cyclopropane and *n*-butane. Frey H. M., Kistiakowsky G. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79,** № 24, 6373—6379 (англ.)

Метилен (I), полученный фотохимически из кетена (II), реагирует в газовой фазе при 20° с этиленом (III), пропаном (IV), циклопропаном (V), *н*-бутаном (VI). При соотношении II : III = 1,0 : 7,5 в условиях, когда разложению подвергается только 25% начального кол-ва II, образуются циклопропан (VII), пропилен (VIII) и в качестве побочных продуктов этан (IX), VI и небольшое кол-во изобутана (X). Отношение VII/(VII + VIII) растет при увеличении давления и добавлении CO_2 и падает при добавлении аргона. Образование VIII происходит при атаке I связи C—H, присоединение I по двойной связи дает VII. Энергетически богатые молекулы VII мономолекулярно изомеризуются в VIII за время, равное $^1/_{80}$ от времени жизни активированного VII. Кроме того, имеет место ступенчатое дезактивирование «горячих» молекул VII за счет столкновений с другими молекулами, при этом каждая ступень приводит к энергетически менее богатым молекулам VII и VIII, пока изомеризация становится невозможной. Энергия «горячего» VII, рассчитанная на основе теории мономолекулярного разложения (РЖХим, 1955, 25793, 25796) и данных по термической изомеризации VII (РЖХим, 1955, 25794), сопоставима с тепловым эффектом р-ции III + I = VII, который оценен в 84 *ккал.* Отношение VI/(VII + VIII) не зависит ни от давления ни от добавок аргона. IX получается при рекомбинации двух радикалов CH_3, образующихся за счет присоединения H-атомов к I. Образование VI протекает по схеме: $CH_3^{\cdot} + III \rightleftarrows C_3H_7^{\cdot}$; $C_3H_7^{\cdot} + CH_3^{\cdot} \rightarrow$ VI. Исчезновение побочных продуктов при добавлении O_2 объясняется р-цией O_2 с радикалами CH_3. Р-ция II с V при соотношении II : V = 1 : 10 приводит только к метилциклопропану, изомеризующемуся с образованием бутиленов, кол-во которых убывает с повышением давления. Р-ция I с IV при соотношении II : IV = 1 : 8 приводит к VI при атаке первичного углерода и к X при атаке вторичного углерода. Отношение X/VI, а также побочно образующегося IX к VI + X, не зависит ни от общего давления, ни от степени разложения II, меняющейся от 10 до 85%. В р-ции побочно образуется метан в кол-ве 15% от IX. В присутствии инертных газов относительный выход IX увеличивается. I и IV реагируют в 1,1 раза медленнее, чем I и II, при р-ции которых образуется III и CO. Кол-во III линейно падает с увеличением разложения II. Отношение VI : X = 1,73 в отличие от статистического (3,0). Это указывает на то, что атака вторичного углерода в 1,7 раза протекает быстрее, чем первичного углерода. CO_2 увеличивает отношение VI/X, приближая его к статистическому, аргон оказывает более слабое, а гелий очень слабое действие. Роль CO_2 и инертных газов сводится к отводу энергии за счет соударений, в результате чего изменяется реакционная способность I. Фотолиз смеси II и VI в соотношении 1 : 8 приводит к образованию *н*-пентана и *изо*-пентана. Наблюдается, кроме того, образование IX, а также III и VIII как результат р-ции I с II и III. Присоединение I к вторичному углероду, как и в случае IV, протекает в 1,7 раза быстрее, чем к первичному. Разделение продуктов р-ции проводилось хроматографированием на окиси алюминия с последующим масс-спектрометрированием.

В. Якерсон

67431. Мостиковые полициклические соединения. V. Присоединение *п*-тиокрезола к норборнадиену. К вопросу о неклассических свободных радикалах. Кристол, Бринделл, Ридер (Bridged polycyclic compounds. V. The addition of *p*-thiocresol to norbornadiene. The question of nonclassical free radicals. Cristol Stanley J., Brindell Gordon D., Reeder James A.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80,** № 3, 635—640 (англ.)

При взаимодействии *п*-тиокрезола (I) с норборнадиеном (II) образуется *экзо*-5-норборнен-2-ил-*п*-толилтиоэфир (III) и 3-нортрициклил-*п*-толилтиоэфир (IV) (выход смеси 78—96%). Свободнорадикальная природа р-ции подтверждается уменьшением скорости р-ции в присутствии 4-*трет*-бутилкатехола. III идентифицирован сочетанием с 1,2,3,4-тетрахлор-5,5-диэтоксициклопентадиеном по Дильсу — Альдеру, при обработке которого тетрахлордиеном кеталя получен *экзо*-тиоэфир 1,2,3,4-тетрахлор-9,9-диэтокси-1,4,4a,5,6,7,8,8a-октагидро-7-*п*-тиокрезокси-1,4,5,8-диметанонафталина (т. пл. 118—118,5° (из этанола), который H_2O_2 окисляется в соответствующий *экзо*-сульфон (т. пл. 225—226° из петр. эф. и этанола). Синтезирован аналогичным путем из *эндо*-5-норборненил-2-*п*-толилтиоэфира *эндо*-сульфон (т. пл. 200,5—201°). Структура IV доказана окислением H_2O_2 в CH_3COOH до 3-нортрициклил-*п*-толилсульфона (V) (т. пл. 76—77°). V не взаимодействует с разб. р-ром $KMnO_4$ в ацетоне, с бромом в CCl_4 и не гидрируется над Pd. Увеличение конц-ии I в исходной смеси с II приводит к уменьшению отношения IV/III, что указывает на медленную изомеризацию замещ. радикала норборнила (VI) в радикал трициклил (VII). Если бы р-ция протекала через промежуточный гомоаллильный радикал (VIII), отношение IV/III не зависело бы от конц-ии I. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 39502.

Л. Романов

67432. Термическое разложение кристаллического *трет*-бутилового эфира N-метил-N-(*п*-нитрофенил)-пероксикарбаминовой кислоты. Педерсен (Thermal decomposition of crystalline *tert*-butyl N-methyl-N-(*p*-nitrophenyl)peroxycarbamate. Pedersen C. J.), J. Organ. Chem., 1958, **23,** № 2, 255—261 (англ.)

Изучен распад кристаллич. *трет*-бутилового эфира *N*-(*п*-нитрофенил)-пероксикарбаминовой к-ты (I) и *трет*-бутилового эфира N-метил-*N*-(*п*-нитрофенил)-пероксикарбаминовой к-ты (II) при 30° (период полураспада I 600 дней и II 2 дня). Из II образуются CO_2, *трет*-бутиловый спирт, O-(*трет*-бутил)-N-метил-N-(*п*-нитрофенил) (III) и N-метилен-*п*-нитроанилин (IV), обнаруженный только спектроскопически по полосе 5,98 μ, соответствующей C=N-связи, который при взаимодействии с влатой воздуха дает формальдегид и N,N′-метилен-*бис*-(*п*-нитроанилин). Найдено, что в р-ре кумола при 50—80° I и II разлагаются гомолитически с образованием CO_2 и *п*-нитроанилина из I и CO_2 и N-метил-*п*-нитроанилина из II. Показано, что термич. разложение II происходит по двум параллельным механизмам: 1) внутримолекулярная р-ция, происходящая через промежуточный комплекс типа A, с последующим одновременным образованием IV, CO_2 и *трет*-бутилового спирта; 2) гомолитич. распад с образованием $O_2NC_6H_5\dot{N}CH_3$, $\dot{O}C(CH_3)_3$ и CO_2, из которых путем частичной рекомбинации радикалов образуется III. Стабильность I на воздухе объясняется невоз-

можностью образования переходного состояния с шестичленным циклом, а также стабилизацией молекулы водородной связью между атомом H у азота и кислородом CO-группы. Исследована полимеризация стирола при 30° с I и II в качестве инициаторов. При этом образовалось полимера 61 и 51% соответственно, что указывает на преимущественно радикальный механизм распада I и II в этих условиях. Разложение II, протекающее по двум различным механизмам, рассматривают как особенность топохим. р-ции.

А. Слинкин

67433. **Механизм окисления. XX. Механизм окисления *о*-хинона перекисью водорода. Патчетт, Уиткоп** (Oxidation Mechanisms. XX. On the mechanism of oxidation of *o*-quinone by hydrogen peroxide. Patchett Arthur A., Witkop Bernhard), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 11, 1477—1484 (англ.)

о-Хинон (I) при действии безводн. эфирного р-ра H_2O_2 в $CHCl_3$ окисляется по приведенной схеме, где R = COOH. Для образующейся при окислении I гидроперекиси предложена ф-ла (II). II является производным димера I (III). Для подтверждения дильс-альдеровской структуры III, последний в кислой или основной среде подвергают перегруппировке в (IV) (охарактеризован феназиновым производным). Главным продуктом основно-каталитич. перегруппировки II и окислительного расщепления III является 2,3,6-трикарбокси-4-циклогексенакриловая к-та (V), которая превращается при частичной гидрогенизации и окислении в эпимер циклогексан-1,2,3,4-тетракарбоновой к-ты (VI). Путем восстановления II катализатором Линдлера (Liendlar H., Helv. chim. acta, 1952, 35, 446) получено фенольное производное (VII), которое превращают восстановлением на Pt в его гексагидропроизводное (VIII). VIII переводят в диметиловый эфир, последовательно окисляют HJO_4, CH_3COOOH и получают трикарбоксициклогексанпропионовую к-ту (IX). IX является также продуктом гидрогенизации V. При гидробромировании VIII в лед. CH_3COOH образуется X. II восстановлением Zn в лед. CH_3COOH превращают в дилактон (XI). Гидроперекисная структура II установлена восстановлением HJ (к-той), окислением тетраацетатом свинца, разложением при нагревании. V, VI и IX идентифицированы хроматографией на бумаге. II, III, VII, XI идентифицированы по УФ- и ИК-спектрам, IV и X — по ИК-спектрам. II и его продукты превращения V и VII определены электрофоретически (50 *в/см*; буферный р-р с pH 6,5). Применяя *эндо*-правило (Leffler J. E., J. Organ. Chem., 1951, 16, 1785) для р-ции Дильса-Альдера III можно изобразить структурной ф-лой (IIIa). VII, VIII и IX имеют такое же пространственное строение. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1958, 28935; РЖХимБх, 1958, 12036.

В. Якерсон

67434. **Применение инфракрасной спектроскопии для изучения некоторых промежуточных продуктов реакции и продуктов аутоокисления олефинов с длинной цепью. Голд** (The application of infrared spectroscopy to a study of some reaction intermediates and products of the autoxidation of longchain olefins. Gold J., Mrs), J. Chem. Soc., 1958, March, 934—942 (англ.)

С помощью ИК-спектроскопич. и хим. анализа изучен состав продуктов окисления (ОК) кислородом при 120° в присутствии петроселлината урана: метилолеата (I), метилэлаидата (II), 6,7-диоксостеариновой к-ты, тетраконтандиона-12,13, метил-9,10-диоксостеарата, метил-*трео*-9,10-диоксистеарата (III), метил-*трео*-6,7,-диоксистеарата, *эритро*-6,7-диоксистеариновой к-ты (IV), *трео*-9,10-диоксистеариновой к-ты (V), 6,7- и 7,6-окси-оксостеариновых к-т (VI и VII), метил-*транс*-9,10-эпоксистеарата, метил-*цис*-6,7-эпоксистеарата и лауроина. В начальной стадии ОК II двойная связь не затрагивается, что указывает на образование гидроперекиси как первую стадию ОК олефинов. Так как II в процессе р-ции не изомеризуется в I, полагают, что *транс*-ненасыщ. гидроперекись образуется из I и из II. Возникновение ненасыщ. кетонов происходит в последней стадии, очевидно, из гидроперекиси. В течение ОК I и II после роста конц-ии гидроперекиси и во время ее разложения имеет место образование эпоксида и к-ты, и лишь потом появляются оксисоединения. В ходе ОК конц-ия эпоксида достигает максимума и затем уменьшается, в то время как конц-ии оксисоединений и к-т продолжают увеличиваться. В изученных условиях *цис*- и *транс*-эпоксиды не изомеризуются, а исходные олефины подвергаются элаидиновой перегруппировке. Предполагается, что *транс*- и *цис*-эпоксиды образуются из *цис*-олефинов посредством двух параллельных р-ций: 1) *цис*-эпоксидирования (путем окисления молекулой гидроперекиси); 2) присоединения радикала (типа $HO_2\cdot$ или $RO_2\cdot$) у одного конца двойной связи и замыкания эпоксидного кольца после или одновременно с разрывом перекисной связи в радикале. По р-ции (1) получается *цис*-, по р-ции (2) *транс*-эпоксиды. Из *цис*- и *транс*-эпоксидов образуются *трео*- и *эритро*-диолы соответственно. III, IV и V в условиях ОК не окисляются, IV и V в этих же условиях этерифицируются. α-Диолы и *цис*- и *транс*-эпоксиды в условиях ОК не окисляются. ОК α-кетолов ведет к образованию α-дикетонов, которые затем окисляются через гидроперекись в к-ту с разрывом углеродного скелета молекулы. α-Диолы и α-кетолы (напр., VI и VII) в присутствии свободных к-т легко полиэтерифицируются.

В. Якерсон

См. также: Строение органич. соед. 66455, 66529, 66530, 66500, 66551, 66596, 66599, 66600, 66608, 66609, 66764; 25776Бх. Реакционная способность 66931. Механизмы и кинетика р-ций **см. раздел** *Кинетика* **и рефераты:** 66897, 66900, 66943, 66982, 67584

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

67435. **Применение полифосфорной кислоты в органическом синтезе. Тун Цзэн-шоу,** Хуасюэ тунбао, 1957, № 12, 16—21 (кит.)

Обзор. Библ. 26 назв.

67436. Методы синтеза ацетиленовых углеводородов. Левина Р. Я., Викторова Е. А. В сб.: Реакции и методы исслед. орган. соединений. Кн. 7. М., Госхимиздат, 1958, 7—132

Обзор. Библ. 362 назв.

67437. Дегидратация первичных насыщенных спиртов. Дюпон, Дюлу, Кретьен-Бесьер (Déshydratation d'alcools primaires saturés. Dupont Georges, Dulou Raymond, Chrétien-Bessière Yvonne), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 1, 128—130 (франц.)

При попытке синтеза гептилового эфира абиетиновой к-ты (I к-та) нагреванием гептанола (**II**) и I под давлением при 350° получен гептен-1 (**III**). В дальнейшем дегидратация проводилась путем прибавления II (1 моль) по каплям (3,5—10 час.) к 300 *г* канифоли при 350—370° с одновременной отгонкой воды и III. Выход III 57—83%. Аналогично при 330—350° (продолжительность приливания спирта 7—12 час., затем нагревание 0,5—3 часа) получены (приведено в-во, выход в %): гексен-1 (**IV**) 76; октен-1 (**V**), 85; децен-1 (**VI**), 72; додецен-1 (**VII**), 84; тетрадецен-1 (**VIII**), 83 (т. кип. 131—134°/15 *мм*). При получении **VI**, **VII** и **VIII** продукты р-ции отгоняли в токе N_2, хроматографировали на Al_2O_3 и перегоняли. Хроматографирование в газовой фазе обнаруживает наличие двойной связи в положении 2 и *цис-* и *транс*-изомеров. ИК-спектр III, IV и V показывает наличие двойной связи в *транс*-положении. Приведены данные ИК-спектра VI, VII, VIII. В. Руденко

67438. Синтез некоторых диметоксиалканов. Амед (Synthès de quelques diméthoxyalcanes. Hamaide N.), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 3, 306—310 (франц.)

Диметоксиалканы $CH_3O(CH_2)_nOCH_3$ (**I**) получены: а) по р-ции $Br(CH_2)_nBr$ (**II**) + $CH_3ONa \rightarrow$ I; б) по методу Вюрца из $CH_3O(CH_2)_nBr$ (**III**); в) ацилоиновой конденсацией $CH_3O(CH_2)_nCOOCH_3$ (**IV**); образующиеся $CH_3O(CH_2)_nCOCHOH(CH_2)_nOCH_3$ (**V**), восстанавливаются в I по Клемменсену; г) по р-ции $2CH_3O(CH_2)_aMgBr + NC(CH_2)_bCN \rightarrow CH_3O(CH_2)_aCO(CH_2)_bCO(CH_2)_aOCH_3 \rightarrow$ I. 59 *г* $HO(CH_2)_{10}OH$ [из $H_3COOC(CH_2)_8COOCH_3$] насыщают HBr-газом при 90°, затем 6 час. при 135°, выделяют II ($n = 10$), т. кип. 167—168°/15 *мм*, т. пл. 28°. 23 г Na в 250 *мл* CH_3OH кипятят с 140 *г* $Br(CH_2)_{10}COOCH_3$ (т. кип. 177°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,465, d_4^{20} 1,1530); выход $CH_3O(CH_2)_{10}COOCH_3$ (**VI**) 94%, т. кип. 155°/14 *мм*. Восстановлением спирт. р-ра VI с помощью Na в толуоле получают 57% $CH_3O(CH_2)_{11}OH$ (**VII**), т. кип. 162—164°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,446, d_4^{20} 0,8903. К 50 *г* **VII**, 12 *г* хинолина и 100 *мл* CCl_4 прибавляют при —10° 24 *г* PBr_3, кипятят 1 час, разлагают водой. CCl_4-слой упаривают в вакууме, разбавляют петр. эфиром и экстрагируют конц. H_2SO_4. Р-р H_2SO_4 выливают на лед и получают 74% III ($n = 11$), т. кип. 170°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,461, d_4^{20} 1,091. К 2 молям Na в 0,5 *л* CH_3OH прибавляют при 70° 1 моль II; выход I высокий (производятся *n*, т. кип. в °C/*мм*): 3, 104—105/760, $n^{20}D$ 1,3895, d_4^{20} 0,868; 4, 55/43; 5, 51/15; 6, 89/35, d_4^{15} 0,8612; 8, 121/35; 10, 129/12, $n^{23}D$ 1,4325, d_4^{15} 0,8504; 11, 138/14, $n^{20}D$ 1,4345, d_4^{20} 0,8599. В случае $n = 3$ образуется (т-ра р-ции 25 и 70°) 10—18% I и 80—90% $CH_3OCH_2CH{=}CH_2$, т. кип. 41,5°, $n^{20}D$ 1,378, d_4^{20} 0,7722, дибромид, т. кип. 78—79°/15 *мм*, $n^{17}D$ 1,5138, d_4^{17} 1,8468. 5 *г* Na в 10 *мл* C_6H_6 и 20 *г* III ($n = 6$) кипятят 48 час.; выход I ($n = 12$) 60%, т. кип. 156°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,435, d_4^{20} 0,8570. К 25 *г* Na в 2 *л* ксилола прибавляют при 105—110° 80 *г* **IV** ($n = 10$); через 45 мин. добавляют CH_3OH и выделяют **V** ($n = 10$), т. пл. 60°, с примесью $CH_3O(CH_2)_{10}COCO(CH_2)_{10}OCH_3$, т. пл. 66—67° (из CH_3OH), оксим, т. пл. 96—97°, Cu-комплекс $CH_3O(CH_2)_{10}CHOCuON{=}C(CH_2)_{10}OCH_3$; общий выход 53%. 50 *г* **V**, $n = 10$ (с примесью дикетона), кипятят с 0,5 *л* CH_3COOH, 0,5 *л* конц. HCl и 500 *г* 5%-ной амальгамы Zn, прибавляя через 3 часа по 50 *мл* HCl (всего 1,4 *л* HCl); выход **I**, $n = 22$, 95%, т. пл. 53°. При кипячении I с 40%-ной HBr в CH_3COOH дает 80% $Br(CH_2)_{22}Br$ (**VIII**), т. пл. 72°. Кипячением 24 часа 50 *г* **VIII**, 20 *г* KCN, 0,5 *г* KJ и нескольких граммов $CuSO_4$ в спирте получают ~ 100% $CN(CH_2)_{22}CN$ (**IX**), т. пл. 76—77°. К $CH_3O(CH_2)_5MgBr$ (из 18 *г* **III**, $n = 5$) прибавляют 10 *г* IX, кипятят 12 час., получают 42% $CH_3O(CH_2)_5CO(CH_2)_{22}CO(CH_2)_5OCH_3$ (**X**), т. пл. 100° (из CCl_4, затем хроматография на Al_2O_3); диоксим, т. пл. 69°. Из III ($n = 6$) и IX также получен $CH_3O(CH_2)_6CO(CH_2)_{22}CO(CH_2)_6OCH_3$ (**XI**), выход 39%, т. пл. 101°, диоксим, т. пл. 72°. Восстановление **X** и **XI** дало 75% **I** ($n = 34$), т. пл. 75—76°, и 72% **I** ($n = 36$), т. пл. 78°. Г. Кондратьева

67439. Конденсация трихлоракролеина с соединениями, содержащими активную метиленовую группу. Рёдиг, Шёдель (Kondensationen von Trichloracrolein mit aktiven Methylenverbindungen. Roedig Alfred, Schödel Siegfried), Chem. Ber., 1958, **91**, № 2, 320—329 (нем.)

Трихлоракролеин (I) реагирует с активными метиленовыми соединениями (АМС) в присутствии конц. H_2SO_4 (II), а также эфирата BF_3 (III) в зависимости от природы АМС нормально (с выделением воды) или «ненормально» с выделением 2 молекул HCl. «Ненормальные» р-ции показывают весьма реакционноспособные циклич. АМС частично уже в отсутствие катализаторов. α-Тетралон (**IV**) с II образует нормальный, а с III «ненормальный» продукт конденсации. 215 *г* 1-Н-пентахлорпропена-2 ($n^{20}D$ 1,5340) в 200 *мл* II нагревают (28—30°, 15 час.), выливают на лед, с помощью эфира выделяют масло, которое встряхивают 45 мин. с насыщ. р-ром $NaHCO_3$, осадок промывают C_6H_6 и эфиром и выделяют 40 *г* I, т. кип. 57—58°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5405. К охлажд. смеси 4,8 *г* I и 1,74 *г* ацетона прибавляют (30 мин.) 3 *мл* II, через 24 часа (20°) выливают на лед и эфиром выделяют 3,5 *г* $(Cl_2C{=}CClCH{=}CH)_2CO$, т. пл. 93,5° (из CH_3OH), который (0,5 *г*) с избытком Br_2 в CCl_4 (кипячение 20 мин.) дает 0,7 *г* $(Cl_2C{=}CClCHBrCHBr)_2CO$, т. пл. 151° (из сп.). Аналогично получены следующие нормальные продукты конденсации (перечисляются кол-во I в *г*, АМС и кол-во II в *мл*, условия р-ции, продукт р-ции, выход в *г*, т. пл. в °C): 6,4, 1,6 *г* циклопентанона, 0,75, 0° и выдержка 2 дня при 20°, 2,5-*бис*-(2,3,3-трихлораллилиден)-циклопентанон-1, 5,3, 166° (из CH_3COOH или *н*-C_4H_9OH); 3,2, 1,9 *г* циклогексанона, 0,5, 20° и выдержка 40 мин., 2,6-*бис*-(2,3,3-трихлораллилиден)-циклогексанон-1, 1,2, 101 (из петр. эф.); 13,2, 10 *г* ацетофенона, 20, < 20° и выдержка 8 дней, $Cl_2C{=}CClCH{=}CHCOC_6H_5$, 9,3, 69,5 (из CH_3OH) [с Br_2 в CCl_4 дает $Cl_2C{=}CClCHBrCHBrCOC_6H_5$, т. пл. 122°, (из сп.)]; 3,2, 2,1 *г* дибензилкетона, 0,2, 8 дней в темноте, $Cl_2C{=}CClCH{=}C(C_6H_5)COCH_2C_6H_5$, 1,5, 100,5 (из лигр. или лед. CH_3COOH); 1,6, 1,9 *г* дезоксибензоина, 0,2, прибавление II при 80°, $Cl_2C{=}CClCH(OH)CH(C_6H_5)COC_6H_5$, 1,1, 154,5 (из лед. CH_3COOH); 1,6, 1,3 *г* инданона-1, 0,15, прибавление при 40°, 2-(2,3,3-трихлораллилиден)-инданон-1, —, 165 (из CH_3OH и лигр.); 1,6, 1,5 *г* 3-метилинданона-1, 1 *мл* III (Hennion G. F. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1933, 55, 2858), 30 мин. при 70°, 2-(2,3,3-трихлораллилиден)-3-метилинданон-1, 2,2, 115,5 (из лигр.); 1,6, 1,2 *г* 2-ацетилтиофена, 0,25, прибавление при 0° и выдержка несколько дней, 1,1,2-трихлор-5-тиенил-(2)-пентадиен-1,3-он-5, 2,1, 120 (из CH_3OH) [с Br_2 в CCl_4 дает 1,1,2-трихлор-3,4-дибром-5-тиенил-(2)-пентен-1-он-5, т. пл. 135°]; 1,6, 1,5 *г* тиоиндоксила (**V**) в 2 *мл* диоксана, 1 *мл* III, смешение при 30°, 2-(2,3,3-трихлораллилиден)-V, 2,5, 183 (из лед. CH_3COOH); 8, 4,4 *г*

ацетилацетона, 2, прибавление при 20°, $CCl_2=CClCH=$ $=C(COCH_3)_2$, 5,8, 62,5 (из CH_3OH); 3,2, 2,6 г $CH_3COCH_2-COOC_2H_5$, 1, то же, $CCl_2=CClCH=C(COCH_3)COOC_2H_5$, 3,4, 65 (из сп.); 3,2, 1,3 г $CH_2(CN)_2$, 1 г $AlCl_3$, прибавление при 130°, 30 мин., $CCl_2=CClCH=C(CN)_2$, 2,1, 97 (из эф.-CH_3OH); 1,6, 1,5 г **IV**, 0,3, 0° и выдержка 8 суток, 2-(2,3,3-трихлораллилиден)-1-оксо-1,2,3,4-тетрагидронафталин, 1, 66—68 (из CH_3OH). Из 1,6 г **I** и 1,6 г 3-фенилизоксазолона-5 в 10 мл CH_3OH (80°, 15 час.) получают при упаривании в вакууме 1,7 г 1,1,2-трихлор-3,3-*бис*-(3-фенилизоксазолон-5-ил-4)-пропена-1, т. пл. 165° (из лед. CH_3COOH). 2,2 г дигидрорезорцина и 3,2 г I в 4 мл CH_3OH (осторожное подогревание) дают 2,7 г $C_9H_7O_3Cl$, т. пл. 99—100° (из CH_3OH и этилацетата). 1,6 г I и 1,5 г индандиона-1,3 в 5 мл диоксана и 1 мл III нагревают (60°, 2—3 часа), прибавляют р-р CH_3COONa и $NaHCO_3$ и отделяют 1 г $C_{12}H_5O_2Cl$, т. пл. 197° (из тетрагидрофурана). Из 1,6 г **I**, 1,5 г **IV** и 1 мл III (80°, 3 часа) выделяют р-ром CH_3COONa и $CHCl_3$ 0,9 г $C_{13}H_9O_2Cl$, т. пл. 145° (из тетрагидрофурана-петр. эф.). 1,2 г **I**, 1,4 г 3-окситионафтенсульфона-1 и 1 мл III в 3 мл диоксана (кипячение 9 час.) дают 1,2 г $C_{11}H_5O_4ClS$, т. пл. 253—255° (из лед. CH_3COOH). 1,6 г **I** и 1,3 г барбитуровой к-ты (100°, 3—4 часа) обрабатывают горячей водой, из остатка экстрагируют горячим диоксаном 2 г $C_7H_3O_4N_2Cl$, обугливается при 320°. 3,2 г I и 1,9 г 3-метилпиразолона-5 (**VI**) (70—150°, 2 часа) дают 1,3 г $C_7H_5O_2N_2Cl$, т. пл. 275° (из лед. CH_3COOH). 1,6 г I и 1,7 г 1-фенил-VI (140°, ~ 1 часа) дают 1,7 г $C_{13}H_9O_2N_2Cl$, т. пл. 158° (из лед. CH_3COOH и сп.). Из 1,6 г I и 1,7 г 1-фенил-3-метилпиразолтиона-5 (~100°) получают 1,1 г $C_{13}H_9ON_2ClS$, т. пл. 125—126° (из сп.). 1,6 г I и 3,8 г антрона в нескольких мл лед. CH_3COOH нагревают (70°, 30 мин.), кипятят с C_6H_6 и отделяют 2,4 г $C_{31}H_{19}O_3Cl$, т. пл. 227—229° (из диоксана). К 1,6 г бензоилацетона в 3,2 г I прибавляют при 0° 0,7 мл II, через несколько дней выливают в воду и CH_2Cl_2 выделяют 0,9 г $C_{16}H_8O_3Cl_4$, т. пл. 171° (из CH_3OH). Б. Дубинин

67440. Исследование окисления 2-этилгексен-2-аля и нескольких родственных альдегидов. I. Окисление гипохлоритом натрия. Шер (Recherches sur l'oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al et de quelques aldéhydes apparentés. I. Oxydation par l'hypochlorite de sodium. Schaer C.), Helv. chim. acta, 1958, **41**, № 2, 560—573 (франц.)

При окислении 2-этилгексен-2-аля-1 (**I**) действием NaOCl получены $CHCl_3$, 2-этил-2,3-эпоксигексаналь- (II), 4-хлоргептанон-3 (**III**), этилбутилкетон (**IV**), HCOOH, CH_3COOH, C_2H_5COOH и C_3H_7COOH [летучие к-ты (ЛК)], α-оксимасляная к-та (**V**), выделенная в виде бутилового эфира, и 1-этилпентандиол-1,2-карбоновая-1 к-та (**VI**). Строение **VI** подтверждено окислением HJO_4 в C_3H_7CHO (**VII**) и метилпировиноградную к-ту (**VIII**). При окислении бутилового эфира **V** хромовой смесью образовался бутиловый эфир **VIII**. При окислении гексен-2-аля (**IX**) образовались 2,3-эпоксигексеналь (X), 2,5-дикето-3,6-ди-(α-хлорэтил)-диоксан-1,4 (**XI**), а также ЛК и пентандиол-1,2-карбоновая-1 к-та (XII). При окислении 2-этилгексаналя (XIII) получены $CHCl_3$, **IV**, 2-этилгексанол-2-аль (**XIV**), а также ЛК, 2-этилгексановая к-та (**XV**) и 1-этилпентанол-1-карбоновая-1 к-та (**XVI**). Строение **XIV** подтверждено окислением HJO_4 в **IV** и HCOOH, а также восстановлением в 2-этилгександиол-1,2 (**XVII**). Отдельно, при окислении **VI** дала гептанол-4-он-3 (фенилозазон, т. пл. 105,5—107°) и ЛК, **IV** дал $CHCl_3$ и ЛК, **VII** дал ЛК и **V**, из C_3H_7COOH образуется немного **V**. Из 1-этилпентен-1-карбоновой-1 к-ты (**XVIII**) и HOCl получен хлоргидрин **VI** (**XIX**), а при окислении **XIX** $KMnO_4$ образовался стереоизомер **VI** с т. пл. 104—105° (**XX**). Окисление **XIX** CH_3COOH дало смесь **VI** и **XX**. К 3 л 1 н. р-ра NaOCl, содержащего 0,5 н. NaOH, при сильном перемешивании прибавлено 0,79 моля **I** при 15°; через 24 часа (20°) избыток NaOCl разложен $NaHSO_3$; из нейтр. фракции выделено: 2 г **II**, т. кип. 62—63°/9 *мм*, $n^{19}D$ 1,4307, d_4^{20} 0,938, и 2 г **III**, т. кип. 56—57°/9 *мм*, $n^{19}D$ 1,4362, d_4^{18} 0,994; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 108,5—110°; также получено 4 г оксихлоральдегида $C_8H_{13}O_2Cl_3$, т. кип. 80—82°/9 *мм*, $n^{15}D$ 1,4269, d_4^{19} 1,162; из кислотной фракции выделено: 2 г оксихлоркислоты $C_8H_{15}O_3Cl$, т. пл. 98—99° (из бзл.), и 4 г **VI**, т. пл. 143—144° (из бзл.-сп.); из остатка после выделения **VI** этерификацией *н*-C_4H_9OH получен бутиловый эфир **V**, т. кип. 84—87°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4261, d_4^{21} 0,957, и бутиловый эфир **VI** (**XXI**), т. кип. 137—140°/9 *мм*, $n^{21}D$, 1,4468, d_4^{21} 0,999. При окислении **XX** р-ром $K_2Cr_2O_7$ в 50%-ной H_2SO_4 образовался бутиловый эфир **VIII** (**XXII**); ДНФГ, т. пл. 111—112°; семикарбазон (СК), т. пл. 119—120°. При действии HJO_4 **XXI** дал **VII** и **XXII**. К 2,1 моля NaOCl (1 н. р-р), содержащему 0,3 н. NaOH, прибавлен за 4 часа при 10° 1 моль **IX** (т. кип. 55°/22 *мм*, $n^{19}D$ 1,4460, d_{15}^{19} 0,845; СК, т. пл. 173—174°; ДНФГ, т. пл. 142—143°); через 6 час., после обычной обработки, выделено из нейтр. фракции 13 г **X**, т. кип. 66°/22 *мм*, $n^{21}D$ 1,4287, d_4^{22} 0,966, 2,3 г **XI**, т. пл. 137—138° (из бзл.); высококипящие оксихлоркислоты обработаны 15%-ным р-ром NaOH (кипячение 10 час.) и после этерификации выделен этиловый эфир **XII**, т. кип. 97°/0,2 *мм*, $n^{19}D$ 1,4462, d_4^{20} 1,063; **XII**, т. пл. 98—99° (возгонка). Из 0,78 моля **XIII** и 1,9 моля NaOCl так же выделены **XV** и **XVI**. Метиловый эфир **XV**, т. кип. 56—58°/9 *мм*, d_4^{21} 0,876; бутиловый эфир **XV**, т. кип. 96—97°/9 *мм*, d_4^{20} 0,870; метиловый эфир **XVI**, т. кип. 115—117°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4460, d_4^{20} 1,025; бутиловый эфир **XVI**, т. кип. 115—118°/9 *мм*, $n^{19}D$ 1,4340, d_4^{20} 0,940. При окислении 0,7 моля **XIII** действием 1,04 моля NaOCl, кроме того, выделен **XIV**, т. кип. 67—69°/9 *мм*, $n^{19}D$ 1,4327, $d_4^{21,5}$ 0,912; СК, т. пл. 123,5—124,5°; ДНФГ, т. пл. 107—108°. **XIV** восстановлен $LiAlH_4$ в **XVII**, т. кип. 113—115°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4473, d_4^{20} 0,943. К 115 г NaH_2PO_4 в 0,3 л воды прибавлено 0,53 моля **XVIII**, затем 0,53 моля NaOCl; через 3 часа (0—5°) выделен **XIX**, т. кип. 130—132°/ /1,5 *мм*, $n^{19,5}D$ 1,4463, d_4^{18} 1,150. А. Берлин

67441. О получении 1,4-диацетоксибутадиена из янтарного диальдегида. Лора-Тамайо, Фаринья, Суарес (Sobre la preparacion de 1,4-diacetoxibutadienos a partir del dialdehido succinico. Lora-Tamayo M., Fariña F., Suárez Cristina), An. Rea soc. esp.-fís. y quím., 1957, **B53**, № 11, 701—704 (исп.)

Рассматривая 1,4-диоксибутадиен-1,3 как диенольную форму янтарного альдегида (I альдегид), авторы ацетилировали 13 г **I** (получен гидролизом 2,5-диэтокситетрагидрофурана 0,6 н. HCl, т. кип. 56—60°/12 *мм*) кипячением 6 час. с 31 г $(CH_3CO)_2O$ и 14 г безводн. CH_3COONa; из продукта р-ции (14 г, т. кип. 62—75°/ /0,5 *мм*) выделены два изомера 1,4-диацетоксибутадиена-1,3 с т. пл. 101—103° (**II**) и с т. пл. 34—36° (**III**). **II** и **III** при гидролизе разб. HCl превращаются в **I**, выделенный в виде *бис*-2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 241°. В соответствии с данными Инхоффена (РЖХим, 1957, 57421). **II** имеет строение *цис-цис-*, а **III** строение *цис-транс*-1,4-диацетоксибутадиена-1,3. Приведены данные ИК-спектров **II** и **III**. В. Руденко

67442. Реакция Кондакова. Белов В. Н., Рудольфи Т. А. В сб.: Реакции и методы исслед. орган. соединений. Кн. 7. М., Госхимиздат, 1958, 255—276

Обзор. Библ. 41 назв.

67443. Работы рижских химиков в области β-дикетонов. Ванаг Г. Я., Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-та, 1957, **15**, 109—121

Обзорный доклад. Библ. 31 назв.

67444. О действии некоторых оснований, применяемых в качестве конденсирующих средств, в реакциях β-дикетонов с альдегидами. Деле, Палло (Sur l'action de quelques composés basiques, utilisés comme agents de condensation, dans les réactions des β-dicétones sur les aldéhydes. Delest Philippe, Pallaud Robert), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 23, 2056—2058 (франц.)

Исследовано действие $NaNH_2$, C_2H_5ONa, $C_2H_5(CH_3)_2$-CONa, $(C_2H_5)_2NH$, пиперидина, четвертичных аммониевых оснований и слабоосновных и сильноосновных ионообменных смол. В. Руденко

67445. Реакция теломеризации и химические превращения теломеров. Фрейдлина Р. Х., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 11, 1333—1343

Обзор. Библ. 29 назв.

67446. Действие двуокиси углерода на алюминийтриалкилы. Синтез карбоновых кислот. Захаркин Л. И., Гавриленко В. В., Докл. АН СССР, 1958, **118**, № 4, 713—715

Алюминийтриалкилы R_3Al (I) реагируют с CO_2 под давлением и при нагревании, образуя к-ты RCOOH с примесью неидентифицированных нейтр. в-в. 29 *г* $(н\text{-}C_3H_7)_3Al$ (Ia) в 200 *мл* гептана и 40 *мл* эфира насыщают CO_2 при т-ре —70° и нагревают в автоклаве 5 час. при 220—240°; выход C_3H_7COOH 60%. Так же из 30 *г* $(C_2H_5)_3Al$ (Iб) получено 24,1 *г* C_2H_5COOH, из 24,3 *г* $(изо\text{-}C_4H_9)Al$ получено 22 *г* *изо*-C_4H_9COOH. При действии CO_2 на смесь I, приготовленную из Iб и этилена, получена смесь пропионовой, валериановой, энантовой, пеларгоновой и ундекановой к-т. Так же, исходя из Ia, получена смесь масляной, капроновой и каприловой к-т. Г. Кондратьева

67447. Химическое исследование *транс,транс*-α,α'-диброммуконового эфира. Гордон, Го (Etude chimique de l' ester *trans — trans* α,α'-dibromomuconique. Gordon Emmanuel, m-me, Gault Henry), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 25, 2298—2300 (франц.)

В продолжение прежней работы (РЖХим, 1958, 21346) изучены некоторые р-ции этилового эфира *транс, транс*-диброммуконовой к-ты (I). Бромирование I в $CHCl_3$ приводит к эфиру $C_2H_5OOCCBr_2CHBrCH=$ $=CBrCOOC_2H_5$, т. пл. 71°, $\lambda_{макс}$ 1625 $см^{-1}$. Омыление I спирт. KOH дает диброммуконовую к-ту (II), т. пл. > 250°. К 30 *г* II в 200 *мл* CH_3COCl прибавляют при —10° 83,2 *г* PCl_5, нагревают 1 час при 40°, концентрируют в вакууме. Хлоргидрат II (III) перекристаллизовывают из эфира. Из 4 *г* III и 6 *г* $(C_2H_5)_2NH$ в эфире получают *бис*-диэтиламид II, т. пл. 132°. III и $H_2N(CH_2)_6NH_2$ дают полимер, т. размягч. 100°, т. разл. 150°. Г. Кондратьева

67448. Синтез сложного дивинилового эфира винной кислоты. Шостаковский М. Ф., Хомутов А. М., Алимов А. П., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, № 1, 108—109

Взаимодействием *d*-винной к-ты (I) с винилацетатом (II) синтезирована $CH_2=CHOOC(CHOH)_2COOCH=$ $=CH_2$ (III). Одновременно образуется этилидендиацетат (IV) за счет р-ции II с CH_3COOH. К смеси 0,5 моля I, 6 молей II, 0,03 *г* резината Cu и 3 *г* CH_3COOHg прибавляли в атмосфере N_2 0,75 *г* 100%-ной H_2SO_4, нагревали 10—12 час. при 80° до исчезновения осадка I, добавляли 2 *г* CH_3COOHg, отгоняли II в вакууме, разгонкой при 1—3 *мм* и соответствующей обработкой выделено 45 г IV, т. кип. 60—61°/10 *мм*, n^2D 1,4021, d_4^{20} 1,071, и 31% III, т. кип. 127—128°/2 *мм*, n^2D 1,4516, d_4^{20} 1,252. III растворим в эфире, ацетоне, C_6H_6, спирте, омыляется на холоду при встряхивании с водн. р-ром щелочи. III полимеризуется в присутствии $(C_6H_5COO)_2$ или динитрила азоизомасляной к-ты, а с $CH_2=$ $=C(CH_3)COOCH_3$ сополимеризуется. Г. Крупина

67449. Каталитический метод синтеза сложных виниловых эфиров. Козлов Н. С., Чумаков С. Я., Ж. прикл. химии, 1958, **31**, № 1, 143—144

Изучали метод каталитич. синтеза $CH_2=CHCOOR$ (I) из органич к-т и C_2H_2 в паровой фазе. В качестве катализатора применяли CH_3COOZn на шамоте (10% CH_3COOZn) и ацетиленид Cu (II). II получают пропитыванием шамота аммиачным р-ром Cu_2O, обработкой C_2H_2 и высушиванием в токе C_2H_2, шамот содержал 1% II. Повышение т-ры выше 200° снижает выход I за счет образования высококипящих продуктов р-ции. Уменьшение давления также снижает выход. Над 30 *г* нагретого II при 210—220° пропускают 15—20 *г* к-ты со скоростью 10 капель в 1 мин., а затем C_2H_2 при давл. 10—20 *ат*. Катализат обрабатывали Na_2CO_3, экстрагировали эфиром, перегонкой выделяли I. Р-р солей к-т подкисляли H_2SO_4, жирные к-ты отгоняли с водяным паром. Получены I (приведены R, выход в % на взятую к-ту, т. кип. в °С, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, 44,2, 71—73, 1,3962, 0,9346; C_2H_5, 59,3, 91—92, 1,3980, 0,9156; *н*-C_3H_7, 50,3, 112—114, 1,4065, 0,9124; *изо*-C_3H_7, 48,1, 103—104, 1,3991, 0,9076; *изо*-C_4H_9, 55,6, 134—135, 1,4096, 0,9060. Г. Крупина

67450. Синтезы ненасыщенных α,β-диглицеридов. I. D-α,β-диолеин и L-α,β-диолеин. Бер, Бухнер (Synthesis of unsaturated α,β-diglycerides. I. D-α,β-diolein and L-α,β-diolein. Baer Erich, Buchnea Dmytro), J. Biol. Chem., 1958, **230**, № 1, 447—456 (англ.)

С целью фармакологич. и биохим. исследований синтезированы D- и L-α,β-диолеины (соответственно, D- и L-I). Исходя из D- и L-ацетонидов α-глицерилбензилового эфира (т. кип. 79—80°/0,04 *мм*, $n^{22}D$ 1,4960, d_4^{20} 1,072, $[\alpha]D$ +19,3° и $[\alpha]D$ —19,3°) получают (Sowden J. C., Fischer H. O. L., J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 3244; Howe R. J., Malkin T., J. Chem. Soc. 1951, 2663) L- и D-α-глицерилбензиловые эфиры (L- и D-II), выход 85—88%, т. кип. 115—116°/0,02 *мм*, $n^{22}D$ 1,5295, d_4^{20} 1,1437, $[\alpha]D$ соответственно +5,85° и —5,85°. Р-р 40 ммолей L-II и 0,1 моля безводн. C_5H_5N в 50 *мл* C_6H_6 медленно прибавляют к р-ру 80 ммолей хлорангидрида олеиновой к-ты (III) в 50 *мл* C_6H_6 (~0°, перемешивание). Через 20 час. (40°) смесь разбавляют 400 *мл* эфира и после промывки упаривают в вакууме. Остаток растворяют в 150 *мл* безводн. ацетона, выдерживают ~ 12 час. при т-ре —10° и затем 1 час при т-ре —80°, центрифугированием отделяют D-α,β-диолеинбензиловый эфир (D-IV), выход 95%, $n^{22}D$ 1,4800, d_4^{20} 0,9338, $[\alpha]D$ +7,73°, $[\alpha]D$ +6,2° (*c* 10; хлф.). Аналогично из D-II синтезируют D-IV, выход 90%, $n^{22}D$ 1,4800, d_4^{20} 0,9338, $[\alpha]D$ —7,73°, $[\alpha]D$ —6,2° (*c* 10; хлф.). Гидрирование 4,7 *г* D-IV в 20 *мл* *н*-гексана с добавкой 5 капель CH_3COOH над 0,6 *г* Pd-черни (30°, избыточное давление H_2 500 *мм* вод. ст., ~ 1 час) приводит к D-α,β-дистеарину (D-V), выход 96,8%, т. пл. 74—75° (из гексана), $[\alpha]D$ —2,7 (*c* 7,7; хлф.). Бромированием 30 ммолей D-IV в 300 *мл* петр. эфира р-ром 62 ммолей Br_2 в 100 *мл* петр. эфира (от —15 до —18°, 2 часа) получают D-α,β-(*бис*-9,10-*цис*-дибром)-дистеаринбензиловый эфир (D-VI) (выделен аналогично D-IV), выход 93,7%, $n^{21}D$ 1,5071, d_4^{20} 1,2068, $[\alpha]D$ +4,95°, $[\alpha]D$ +4,5° (*c* 10; хлф.). Кроме того, D-IV образуется с выходом 90,5% при взаимодействии 75 ммолей хлорангидрида *цис*-9,10-дибромстеариновой к-ты (приготовлен с 97,5%-ным выходом бромированием III в петр. эфире при т-ре от —15 до —18°) в 50 *мл* C_6H_6 с р-ром 38 ммолей L-II и 10 *мл* безводн. C_5H_5N в 50 *мл* C_6H_6 (40°, 12 час.). Гидрированием 29 ммолей D-VI в 250 *мл* лед. CH_3COOH над 4,5 *г* Pd-черни (~20°, ~ 1 час) получают D-α,β-(*бис*-9,10-*цис*-дибром)-дистеарин (D-VII) (очищен центрифугированием с последующей выдержкой при 40—45°/0,02 *мм* и затем хроматографиро-

ванием на силикагелевой колонке), выход 91,5%, $n^{23}D$ 1,4996, d_4^{20} 1,2235, $[\alpha]D$ +0,61°, $[\alpha]D$ —1,70° (*c* 12; хлф.). К р-ру 27 ммолей D-**VII** в 400 *мл* эфира прибавляют за ~ 15 мин. 150 *г* активированной Zn-пыли (обработана 2 н. HCl при т-ре ~ 20°, несколько минут), фильтрат после упаривания в вакууме хроматографируют на колонке (60 *см*; 400 *г* силикагеля; вымывают ~ 1 *л* смеси эфира и петр. эфира в отношении 1 : 1) и затем очищают аналогично D-**IV**, выход D-I 80,5%, $n^{25}D$ 1,4679, d_4^{20} 0,9218, $[\alpha]^{20}D$ +1,73°, $[\alpha]D$ —2,8° (*c* 10; хлф.). Аналогично из L-**IV** через L-**VI** и L-**VII** получают L-I, выход 80%, $n^{25}D$ 1,4679, d_4^{20} 0,9218, $[\alpha]^{20}D$ —1,73°, $[\alpha]D$ +2,7° (*c* 11; хлф.). Гидрирование D- и L-I над PtO_2 дает соответственно D- и L-V, а омыление — олеиновую к-ту, выход 99%. Приведены УФ-спектры D-IV и D-VI. О. Нефедов

67451. **Восстановление триметилацетонитрила реактивом Гриньяра. II. Реакция триметилацетонитрила с *трет*-бутилмагнийхлоридом при повышенных температурах. Бланц, Мошер** (Duduction of trimethylacetonitrile with Grignard reagents. II. The reaction of trimethylacetonitrile with *t*-bytylmagnesium chloride at elevated temperatures. **Blanz Erwin J., Mosher Harry S.**), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 3, 492—494 (англ.)

Трет-C_4H_9MgCl (I) реагирует с $(CH_3)_3CCN$ (**II**) (мол. отношение 1,3—2,6 : 1) в эфирном р-ре при 150° под давлением, образуя многокомпонентную смесь продуктов р-ции, из которой были выделены $(CH_3)_3CCHO$ (выход 10—17%) и альдимин $(CH_3)_3CCH{=}NCH_2C(CH_3)_3$ (III), выход 31—26% (РЖХим, 1958, 1246). Первой стадией р-ции является, по-видимому, образование из I и II соли $(CH_3)_3CCH{=}NMgCl$ (**IV**) и изобутилена. Гидролиз IV дает $(CH_3)_3CCHO$, а присоединение второй молекулы I — соль $(CH_3)_3CCH_2N(MgCl)_2$, дальнейшие превращения которой приводят к III. Предыдущее сообщение см., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 3948. Г. Кондратьева

67452. **К вопросу о реакции окисей алкиленов с цианамидом. Кретов А. Е.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 6, 800—801

Взаимодействием $ClCH_2CH_2OH$ или $\underbrace{CH_2CH_2O}$ (I) с солями цианамида получены 2-аминооксазолин (II) и его производные. В избытке I цианамид образует $(HOC_2H_4)_2NCN$ (III). 15 *г* NH_2CN и 14 *г* I нагревают в автоклаве 3 часа (80°) с $Ca(OH)_2$, перегонкой выделяют 13,9 *г* III, т. кип. 130—135°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,528, d_4^{20} 1,234. 10 *г* $(CH_3)_2NCN$ в 90 *мл* $CHCl_3$ хлорируют 8 час., получают 15 *г* $(CH_3)_2NCNCl_2$, т. пл. 77—78° (из ацетона). Хлорирование 5 *г* **III** 6,5 часа дает 7,9 *г* $(HOC_2H_4)_2NCNCl_2$. Попытки заменить OH на Cl или эфирную группу в III приводят к II. Г. Крупина

67453. **Нитрование парафиновых, циклопарафиновых соединений и парафиновой цепи ароматических соединений. (Реакция М. И. Коновалова). Забродина А. С., Забродина К. С.** В сб.: Реакции и методы исслед. орган. соединений. Кн. 7, М., Госхимиздат, 1958, 133—222

Обзор. Библ. 316 назв.

67454. **Ацилирование солей вторичных нитропарафинов. Уайт, Консидин** (The acylation of salts of secondary nitroparaffins. **White Emil H., Considine William J.**), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 626—630 (англ.)

Взаимодействие Na-солей (или NH_4-солей) нитропарафинов $RR'CHNO_2$ (I) с $R''COCl$ (II) при —80° приводит к O-ацилированным производным $RR'C{=}N(O)OCOR''$ (III) с незначительной примесью C-ацилированных изомеров (здесь и далее **а** R = R' = CH_3, R'' = C_6H_5; **б** R = CH_3, *R'* = R'' = C_6H_5; **в** R = R' = CH_3, R'' = *n*-$NO_2C_6H_4$; **г** RR' = C_5H_{10}-*цикло*, R'' = C_6H_5). **III** неустойчивы и выше —80° перегруппировываются в α-ацилированные нитрозосоединения $RR'C(OCOR'')NO$ (**IV**). Структура **III** подтверждена аммонолизом **IIIa** (—80°), при котором получены $C_6H_5CONH_2$ и $(CH_3)_2C{=}N(O)ONH_4$. Строение **IV** доказано их встречным синтезом из $RR'C{=}NOH$ и $Pb(OCOC_6H_5)_4$. Перегруппировка **IIIa** в присутствии *n*-$NO_2C_6H_4COOH$ приводит к смеси **IVa** и **IVв**; **IVa** устойчив к действию *n*-$NO_2C_6H_4COOH$ и в р-цию обмена не вступает. 0,01 моля Na-соли I R = R' = CH_3 (**Ia**) в 25 *мл* CH_2Cl_2 и 0,05 моля C_6H_5COCl перемешивают 24 часа, фильтруют, после удаления CH_2Cl_2 при 1 *мм* (все операции при —80°) получают **IIIa**. При —60° **IIIa** переходит в **IVa**, т. пл. от —30 до —15°. Для прямого получения **IVa** смесь **Ia** и C_6H_5COCl перемешивают в $CHCl_3$ при —10° 3,5 часа, р-р нейтрализуют, упаривают при 20°/1 *мм*, остаток высушивают при 1 *мм*; **IVa**, выход 61%, перегоняется в условиях мол. перегонки при 20°, разлагается на свету. При хранении (—45°) **IVa** дает димер, т. пл. 61—62,5° (скорость нагревания 2° в 1 мин.). Омыление **IVa** дает C_6H_5COOH, $(CH_3)_2CO$ и N_2O. Аналогично **IVa** получен **IVв**, выход 71%, очищен возгонкой при 70°/0,1 *мм*, т. пл. 78,5—79,5° (из пентана). Из Na-соли I, RR' = C_5H_{10}-*цикло* получено 68% **IVг**, т. кип. 70°/0,25 *мм* (разл.), $n^{26}D$ 1,5250. Из $C_6H_5CH(CH_3)NO_2$ (**V**) получен **IVб**. 0,037 моля $(CH_3)_2C{=}NOH$ прибавляют за 45 мин. при 0° к 0,041 моля $Pb(OCOC_6H_5)_4$, через 15 мин. разлагают водой, из фильтрата выделяют **IVa**. Из оксима циклогексанона получено 86% **IVг**. $C_6H_5CH(OH)C(CH_3)_2NO_2$ окисляют CrO_3 в водн. CH_3COOH, извлекают эфиром $C_6H_5COC(CH_3)_2NO_2$ (**VI**), который очищают хроматографированием на силикагеле и перегонкой в высоком вакууме, выход 72%, $n^{22}D$ 1,5282. 0,595 моля $C_6H_5CHBrCH_3$, 1,33 моля $CO(NH_2)_2$, 0,64 моля флороглюцина, 1,04 моля $NaNO_2$ и 1,2 *л* $HCON(CH_3)_2$ перемешивают 45 час., выливают в 3 *л* воды и извлекают пентаном **V**, выход 21%, т. кип. 78—80°/0,65 *мм*, $n^{25}D$ 1,5208. Приведены ИК-спектры **IVa—г**, **V** и **VI**. Г. Кондратьева

67455. **Конденсация нитропарафинов с кетонами и изучение действия галоидных соединений фосфора на полученные нитроспирты. Козлов Л. М., Финк Э. Ф., Лиорбер Б. Г.,** Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1957, вып. 23, 148—160

Конденсацией нитрометана, нитроэтана (I), 1-нитропропана и 2-нитропропана с ацетоном (II), метилэтилкетоном, циклопентаноном и циклогексаноном в присутствии CH_3ONa получено десять нитроспиртов. При взаимодействии 1-нитропропанола-2 (III), 1-нитро-2-метилпропанола-2 (**IV**) и 1-нитропентанола-2 (**V**) с PCl_3, $POCl_3$, $C_2H_5OPCl_2$, $C_4H_9OPCl_2$ и $(C_2H_5O)_2PCl$ образуются нитроолефины — 1-нитропропен-1 (**VI**), 1-нитро-2-метилпропен-1 (**VII**) и 1-нитропентен-1 (**VIII**) вместо ожидаемых нитроэфиров фосфористых к-т. Аналогично протекает р-ция нитроспиртов с $AsCl_3$. Не удается получить этиловый эфир α-нитроэтилфосфиновой к-ты из $CH_3CHBrNO_2$ и $(C_2H_5O)_2PONa$ (в эфире, 15—20°); продуктом р-ции является триэтилфосфат. Так же не удается присоединить диэтилфосфористую к-ту к **VI** или **VII** (в присутствии CH_3ONa). К 30 *г* I и 250 *мл* II добавляют CH_3ONa (из 0,5 *г* Na и 25 *мл* CH_3OH), встряхивают 30 час. при 20°, нейтрализуют 6 н. HCl, перегонкой выделяют 3-нитро-2-метилбутанол-2, выход 21%, т. кип. 87—88°/12—13 *мм*, $n^{15}D$ 1,4460, d^{15}_0 1,0739. Аналогично получены следующие нитроспирты (приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{15}D$, d^{15}_0): **IV**, 37, 81—82/12, 1,4043, 1,0749; 3-нитро-2-метилпентанол-2, 20, 96—97/12, 1,4470, 1,0724; 3-нитро-2,3-диметилбутанол-2, 19, 89—90/12—13, 1,451, 1,0715; 1-нитро-2-метилбутанол-2, 24, 90—92/12, 1,4504, 1,1099; 2-нитро-1-циклопентилэтанол-1, 42,1, 110—111/14, 1,4810, 1,1780;

2-нитро-1-циклогексилэтанол-1, 71, 120—121/14, 1,4901, 1,1665; 2-нитро-1-циклогексилпропанол-1, 53, 123—124//14, 1,4850, 1,1121; 2-нитро-1-циклогексил-2-метилпропанол-1, 45,7, 128—130°/14, 1,4810, 1,1025; 2-нитро-1-циклогексилбутанол-1, 39, 133—134/14, 1,4740, 1,0964. К смеси 21 *г* **III**, 15 *г* пиридина и 70 *мл* эфира прибавляют 15 *г* $C_2H_5OPCl_2$ в эфире при т-ре не выше 5°, перемешивают 2 часа, из фильтрата перегонкой выделяют **VI**, выход 32%, т. кип. 39—41°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4540, d^{20}_0 1,0510. Аналогично из **IV** образуется **VII**, выход 54,7%, т. кип. 50—52°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4529, d^{20}_0 1,0312, а из **V** образуется **VIII**, выход 46%, т. кип. 69—71/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4560, d^{20}_0 0,9940.

А. Файнзильберг

67456. β-Нитрокетоны. Фуско, Росси (β-Nitroketones. Fusco R., Rossi S.), Chemistry and Industry, 1957, № 51, 1650 (англ.)

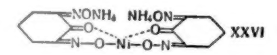
Галоидсодержащие кетоны вида $RCOCH_2CH_2X$ (R — алкил или арил) реагируют в среде $HCONH_2$ с $NaNO_2$, образуя нитрокетоны $RCOCH_2CH_2NO_2$ (**I**). NO_2-группа в **I** подвижна, при р-ции с KCN и R'_2NH она обменивается на остатки CN и R'_2N; в щел. среде **I** отщепляют HNO_2, образуя $RCOCH{=}CH_2$. $NaBH_4$ восстанавливают **I** до нитроспиртов, гидрирование над Pd/C приводит к β-аминокетонам. При действии горячей HBr или HCl (к-ты) **I** циклизуются в 3-галоидсодержащие изоксазолы $RC = CHC(X) = NO$ (**II**). Получены **I** (приведены R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$): CH_3, 47, 86/2, 1,4392; C_2H_5, 48, 92/1,5, 1,4420; C_6H_5, 87, т. пл. 78°. Получены **II** (приведены R, X, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$): CH_3, Br, 20, 67/18, 1,4932; CH_3, Cl, 30, 74—75/30, 1,4610; C_2H_5, Br, 25, 80/21, 1,4890; C_2H_5, Cl, 31, 68—70/20, 1,4633; C_6H_5, Br, 45, т. пл. 68°.

Г. Кондратьева

67457. Синтезы на основе оксиминокетонов. Самне (Synthèses à partir des oximinocétones. Samné Suzanne), Ann. chimie, 1957, **2**, № 9-10, 629—681 (франц.)

Исследованы различные пути превращений α-оксиминокетонов $RCOC(=NOH)R'$ (**I**), диоксиминокетонов $RC(=NOH)COC(=NOH)R'$ (**II**) и оксиминодикетонов $RCOC(=NOH)COR'$ (**III**), а именно: 1) получение алкилглиоксалей гидролизом **I** (R' = H), 2) получение α-аминоспиртов восстановлением **I** (R' = H), с помощью Zn-Ni-пары, 3) получение α-оксиминоспиртов $RR''C(OH)C(=NOH)R'$ (**IV**) действием $R''MgBr$ на **I**, 4) получение α-аминоспиртов $RR''C(OH)CH(NH_2)R'$ (**V**) гидрированием **IV** над скелетным Ni, 5) получение α-диаминов $RCH(NH_2)CH(NH_2)R'$ (**VI**) гидрированием α-диоксимов, 6) получение оксиминогликолей из **III** с помощью р-ции Гриньяра, 7) получение аминогликолей гидрированием оксиминогликолей над скелетным Ni или восстановлением $LiAlH_4$, 8) попытки получения триаминов с первичными аминогруппами из **II** или **III**, а также р-ция восстановления диоксимов $RC(=NOH)(CH_2)_nC(=NOH)R'$, где *n* = 1, 2, 4, в соответствующие диамины. Нитрозированием $C_5H_{11}COCH_2COOC_2H_5$ получен $C_5H_{11}COCH{=}NOH$ (**VII**), выход 80—90%, т. пл. 39° (из петр. эф.). Аналогично из $C_6H_{13}COCH_2COOC_2H_5$ получен $C_6H_{13}COCH{=}NOH$ (**VIII**), выход 50%, т. пл. 24° (из эф.-петр. эф.). Р-р 14,3 *г* **VII** в 20 *мл* конц. HCl перемешивают несколько часов с 20 *мл* формалина, через несколько дней декантируют, из водн. слоя эфиром экстрагируют $C_5H_{11}COCHO$, выход (неочищ.) 40%, т. кип. 65—70°/15 *мм*; дисемикарбазон (ДК), т. пл. 280° (разл.). Аналогично получен $C_6H_{13}COCHO$, выход (неочищ.) 40%, т. кип. 75—80°/13 *мм*; ДК, т. пл. 265° (разл.). 70 *г* Zn-пыли и 7 *г* $NiSO_4$ в 250 *мл* воды перемешивают 1—2 часа, декантируют, прибавляют 14,3 *г* **VII** в 50 *мл* 25%-ного р-ра KOH через несколько дней экстрагируют эфиром и перегонкой выделяют $C_5H_{11}CHONCH_2$-NH_2, выход 20%, т. кип. 109—111°/16 *мм*, или в виде нейтр. сульфата, выход 40%, т. пл. 275° (разл.). Аналогично из **VIII** получен $C_6H_3CHONCH_2NH_2$, т. пл. 95°, легко дает углекислую соль, т. пл. 65—70. Действием $R''MgBr$ на **I** в эфире или в C_6H_6 получены следующие **IV** (перечислены R, R', R'', выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C): C_2H_5, H, CH_3, 50, 93—100/8, —; C_2H_5, CH_3, CH_3, 40, 81—84/5, —; C_6H_5, CH_3, CH_3, 70, —, 106 (из CCl_4); α-$C_{10}H_7$, CH_3, CH_3, 45, —, 124 (из CCl_4); *н*-C_4H_9, CH_3, C_2H_5, 55, 140—144/20, —; C_6H_5, C_5H_{11}, CH_3, 40, —, 68 (из CCl_4); C_2H_5, H, C_6H_5, 65, 140—146/6, —; C_6H_5, H, C_6H_5, 60, —, 118—119 (из бзл.): α-$C_{10}H_7$, H, C_6H_5, 40, —, 105 (из сп.). **IV** не восстанавливаются с помощью Zn-Ni-пары, как описано выше, и гидрируются (за исключением случаев, когда R, R' и R'' — алифатич, радикалы) над скелетным Ni в C_2H_5OH или $CH_3COOC_2H_5$ при ~ 20° и атмосферном давлении с образованием **V**, хлоргидраты которых получены действием HCl-газа в абс. спирте или эфире [перечислены R, R', R'', выход в %, т. пл. в °C, выход хлоргидрата (ХГ) в %, т. пл. в °C (ХГ)]: C_6H_5, CH_3, H, 96, масло, 70, 244—245 (из сп.); α-$C_{10}H_7$, CH_3, CH_3, 75, 202—203 (из CCl_4), 50, 248 (из CCl_4-ацетон); C_6H_5, C_5H_{11}, CH_3, 68, масло, 68, 225 (из диоксана); C_2H_5, H, C_6H_5, 72, масло, 68, 225 (из диоксана); C_6H_5, H, C_6H_5, 60, масло, 60, 160 (из этилацетата); α-$C_{10}H_7$, H, C_6H_5, 53, 150 (из сп.), 81, 235 (из сп.). 1 моль **I** в спирте и конц. водн. р-р 2 молей $NONH_2 \cdot HCl$ и 1 моля NaOH нагревают (100°, 0,5—1 час) и выделяют α-диоксим, выход 85—90%. Так получены: метилглиоксим (**IX**), т. пл. 165°, диметилглиоксим (**X**), пентандиоксим-2,3 (**XI**), т. пл. 170° (из толуола), гептандиоксим-2,3 (**XII**), т. пл. 168° (из бзл.), октандиоксим-2,3 (**XIII**), т. пл. 167° (из толуола), фенилглиоксим (**XIV**), т. пл. 176° (из сп.), фенилметилглиоксим (**XV**), т. пл. 241° (из этилацетата), циклопентандиоксим-1,2 (**XVI**) и циклогександиоксим-1,2 (**XVII**). При гидрировании **XI** над платинированным скелетным Ni (получен обработкой водн. суспензии Ni несколькими каплями 1%-ного р-ра $PtCl_4$) в абс. спирте (~ 20°, 760 *мм*) получено масло, из которого действием разб. H_2SO_4 и выпариванием досуха получен нейтр. сульфат 2,3-диаминопентана, выход 40%, т. пл. 300° (из водн. CH_3OH); основание, выход 25%, т. кип. 80—89°/70 *мм* (в токе N_2). В аналогичных условиях при гидрировании **XIII** получен 2,3-динаминооактан, выход 55%, т. кип. 114—116°/52 *мм*; нейтр. сульфат, выход 90%, т. пл. 330° (из сп.), а гидрирование **XIV** приводит к образованию 1-фенил-1,2-диаминоэтана, выход 40%, т. кип. 135°/19 *мм*; нейтр. сульфат, выход 90%, т. пл. 300° (из сп.), наряду с небольшим кол-вом дифенилпиперазина, т. пл. ~ 200°. При гидрировании **XII** над обычным скелетным Ni в тех же условиях получен 2,3-диаминогептан, выход 35%, т. кип. 85—89°/25 *мм*; нейтр. сульфат, выход 95%, т. пл. 330° (из 85%-ного сп.), а гидрирование **IX**, **X, XVI** и **XVII** проходит безрезультатно; **X, XVI** и **XVII** дают комплексы с Ni, **XV** (в диоксане) дает с Ni комплекс $[C_6H_5C(=NOH)C(=NO)CH_3]_2Ni$, выход 50%, т. пл. 240°, и является значительно более чувствительным к Ni, чем **X**. Восстановление **XV** действием Na в спирте, Zn и HCl (к-та) или $LiAlH_4$ приводит лишь к образованию небольших кол-в диметилдифенилпиперазина, т. пл. 111°. Попытки восстановительного аминирования **I** (R = CH_3, R' = C_2H_5; R = CH_3, R' = C_5H_{11}; R = CH_3, R' = C_8H_{17}; R = CH_3, R' = C_6H_5; R = C_6H_5, R' = CH_3; R = $C_6H_5CH_2$, R = C_6H_5) в водно-спирт. р-ре NH_3 над скелетным Ni не привели к образованию диаминов. Нитрозированием ацетилацетона (**XVIII**), дибензоилметана (**XIX**) и бензоилацетона действием HNO_2 (Wolff, Liebigs, Ann. Chem., 325, 139) получены **III**. Конденсацией 19 *г* **III** (R = = R' = CH_3) с CH_3MgJ (из 113 г CH_3J) в эфире с после-

дующим кипячением (3 часа) получен 2,4-диметил-3-оксиминопентандиол-2,4 (**XX**), выход 30—40% (неочищ. 70%), т. пл. 194—195° (из сп.). Аналогично из 30 *г* **III** ($R = R' = CH_3$), 188,4 *г* C_6H_5Br и 28,8 *г* Mg получен 2,4-дифенил-3-оксиминопентандиол-2,4 (**XXI**), выход (неочищ.) 50%, т. пл. 188° (из 75%-ного сп.), из 30,5 *г* **III** ($R = C_6H_5$, $R' = CH_3$), 126 *г* C_6H_5Br и 19,5 *г* Mg получен 1,1,3-трифенил-2-оксиминобутандиол-1,3 (**XXII**), выход 12%, т. пл. 192° (из 75%-ного сп.), а из 30,5 *г* **III** ($R = C_6H_5$, $R' = CH_3$) и CH_3MgJ (из 113,6 *г* CH_3J) получен 2-метил-4-фенил-3-оксиминопентандиол-2,4 (**XXIII**), выход (неочищ.) 58%, т. пл. 164° (из абс. сп.); последний получается также конденсацией **III** ($R = R' = C_6H_5$) с CH_3MgJ, но с меньшим выходом. Гидрированием **XXIII** над скелетным Ni в спирте получен 2-метил-4-фенил-3-аминопентандиол-2,4 (выделен в виде нейтр. сульфата, выход 50%, т. пл. ~ 245°, или в виде ХГ, выход 30%, т. пл. 200°). Восстановлением 9,63 *г* **XXI** действием $LiAlH_4$ в эфире (кипячение 14 час.) получен 2,4-дифенил-3-аминопентандиол-2,4, выход 15%, т. пл. 122—125°; ХГ, выход ~ 100%, т. пл. ~ 245°. Попытки восстановления **XX** и **XXII** с помощью скелетного Ni или $LiAlH_4$ не привели к выделению α-амино-β-гликолей или их солей. Действием $HONH_2 \cdot HCl$ и NaOH на **III** ($R = R' = CH_3$; $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$; $R = R' = C_6H_5$), диизонитрозоциклопентанон (**XXIV**) и диизонитрозоциклогексанон (**XXV**) получены с выходом 35—55% 2,3,4-триоксиминопентан, 1,2,3-триоксимино-1-фенилбутан и 1,2,3-триоксимино-1,3-дифенилпропан, а также 1,2,3-триоксиминоциклопентан и 1,2,3-триоксиминоциклогексан с очень хорошим выходом. Гидрирование всех триоксиминопроизводных или восстановительное аминирование **III** ($R = R' = CH_3$; $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$; $R = R' = C_6H_5$), а также **XXIV** и **XXV** над скелетным Ni не привело к выделению соответствующих триаминов или их солей. **XXV** образует с Ni и NH_3 двойной комплекс



(XXVI). Оксимированием **XVIII**, ацетонилацетона и ξ-дикетонов, полученных при действии Cd-органич. соединений ($R = CH_3$, C_2H_5, C_4H_9, C_6H_5, $C_6H_5CH_2CH_2$) на хлорангидрид адипиновой к-ты, получены (приведены в-во, выход в % и т. пл. в °С): ацетилацетондиоксим (XXVII), 90, 149—150; ацетонилацетондиоксим (XXVIII), 100, 138; 2,7-диоксиминооктан (**XXIX**), 75, 154; 3,8-диоксиминодекан (**XXX**), 95, 99; 5,10-диоксиминотетрадекан (**XXXI**), 99, 115; 1,5-дифенил-1,5-диоксиминогексан (**XXXII**), 90, 230; 1,10-дифенил-3,8-диоксиминодекан (**XXXIII**), 85, 168. Оксимирование **XIX** приводит к образованию монооксима. При гидрировании 1,3-дифенил-1,3-диоксиминопропана (**XXXIIIa**), т. пл. 210°, полученного с выходом 41% оксимированием бензальацетофенона в щел. среде (см. Anwers K. V., Müller H., J. prakt. Chem., 1933, **137**, 57) над скелетным Ni в диоксане выделено 25% исходного диоксима и после подкисления остатка HCl (к-та) получен ди-ХГ 1,3-дифенил-1,3-диаминопропана (**XXXIV**), выход 25%, т. пл. ~ 280°. Восстановление **XXXIIIa** действием $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране (**XXXV**) (кипячение 3 часа, разложение р-ром сегнетовой соли) после экстрагирования эфиром, отгонки р-рителя и обработки остатка HCl-газом привело к получению **XXXIV**, выход 30%. Гидрированием **XXX** над скелетным Ni в абс. спирте получают 3,8-диаминодекан в виде ди-ХГ (XXXVI), выход 35%, т. пл. ~ 290° (из сп.). При восстановлении **XXX** действием $LiAlH_4$ в эфире выделено лишь 8% **XXXVI**. При гидрировании **XXXI** над скелетным Ni в **XXXV** получен 5,10-диаминотетрадекан в виде ди-ХГ (**XXXVII**), выход 25%, т. пл. ~ 270° (разл.; из абс. сп.). В аналогичном опыте, проведенном в абс. спирте, выход **XXXVII** 6%. При восстановлении **XXXI** действием $LiAlH_4$ в эфире (кипячение 2 часа) выделено 85% **XXXVII**. При гидрировании **XXXIII** над скелетным Ni в абс. спирте получен 1,10-дифенил-3,8-диаминодекан в виде ди-ХГ (**XXXVIII**), выход 33%, т. пл. ~ 230° (или 265° ?). В **XXXV** гидрирование **XXXIII** не идет, а при восстановлении **XXXIII** действием $LiAlH_4$ в **XXXV** (кипячение 4 часа) выделено 71% **XXXVIII**. Первые члены рядов β-, γ- и ξ-диоксимов, т. е. **XXVII**, **XXVIII** и **XXIX** не восстанавливаются ни с помощью скелетного Ni, ни при действии $LiAlH_4$, а восстановление **XXXII** не могло быть осуществлено вследствие нерастворимости в органич. растворителях. В. Руденко

67458. Промежуточные соединения для синтеза аминокислот. Альбанези, Киллеми, Скарсо, Скоффоне (Intermedi per la sintesi di amminoacidi. Albanesi Ugo, Chillemi Doroteo, Scarso Luciano, Scoffone Ernesto), Ann. chimica, 1957, **47**, № 11, 1293—1296 (итал.)

Описан новый метод синтеза α-ацетамидомалонового эфира (I) восстановлением фенилазомалонового эфира (II) Zn-пылью в смеси лед. CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ и метод восстановления α-ацетамидоацетоуксусного эфира (III) действием $NaBH_4$. К смеси р-ров 48 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$ в 930 *мл* C_2H_5OH и 136 *г* CH_3COONa в 240 *мл* воды прибавляют при 10° р-р хлористого фенилдиазония, приготовленный действием р-ра 22 *г* $NaNO_2$ в 85 *мл* воды на р-р 29 *г* $C_6H_5NH_2$ в 100 *мл* HCl и 500 *мл* воды, оставляют на 12 час. (0°), отделяют 62 *г* **II** (масло) и сушат над P_2O_5. Из маточного р-ра после отгонки спирта в вакууме получают еще 13 *г* **II**. Р-р 75 *г* **II** в 115 *мл* лед. CH_3COOH медленно прибавляют при 10—15° к смеси 130 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 250 *мл* лед. CH_3COOH и порциями прибавляют 195 *г* Zn-пыли, нагревают до 20—25° и через 6 час. фильтруют, упаривают, остаток фильтруют, фракционной кристаллизацией 110 *г* продукта из 6 *л* 10%-ного спирта выделяют 52,8 *г* **I**, выход 81%. К р-ру 10 *г* **III** в 60 *мл* *изо*-C_3H_7OH при 0—5° прибавляют за 1 час 0,8 *г* $NaBH_4$ в 2 *г* воды, перемешивают 0,5 часа, насыщают р-р HCl (газом), фильтруют, упаривают в вакууме при 30—40°, получают 9,7 *г* α-ацетамидо-β-оксимасляного эфира, к которому при охлаждении прибавляют по каплям 50 *мл* $SOCl_2$, оставляют на 2 часа при 30°, охлаждают и разлагают 100 *мл* воды, нагревают 4 часа при 100°, обесцвечивают и упаривают досуха в вакууме, остаток растворяют в 95%-ном *изо*-C_3H_7OH и обрабатывают 14 *мл* анилина, получают *dl*-треонин, выход 71%. В. Руденко

67459. Получение и свойства эфиров N-замещенных пероксикарбаминовых кислот. Педерсен (Preparation and properties of esters of N-substituted peroxycarbamic acids. Pedersen C. J.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 2, 252—255 (англ.)

Синтезированы *трет*-бутиловые и α-кумиловые эфиры N-замещ. пероксикарбаминовых к-т общей ф-лы RR′NCOOOR″ (I) двумя методами: RN=CO + + *трет*-C_4H_9OOH + (*трет*-амин) → $RNHCOOOC_4H_9$-*трет* (в присутствии пиридина как катализатора) или RR′NCOCl + R″OOH + 30%-ный водн. KOH → → RR′NCOOOR″ + KCl + H_2O. **I** вызывают полимеризацию виниловых мономеров, так *трет*-$C_4H_9OOCONHC_6H_5$ катализирует полимеризацию стирола (II) при 85°. **I** представляют собой, в основном, жидкости с характерным запахом, бесцветные, при наличии *п*-$NO_2C_6H_4N$-группы — окрашенные. **I** являются хорошими окислителями и выделяют количественно J_2 из подкисленного р-ра KJ. Р-р 0,036 моля C_2H_5NCO в 10 *мл* C_6H_6 смешивают с 0,02 моля 60%-ного *трет*-C_4H_9OOH и 5 кап-

лями пиридина при 5°, охлаждают 2 часа льдом и оставляют на 5 дней в темноте (~20°), реакционную массу встряхивают с 25 *мл* воды и через 1 день (~ 20°) отделяют бензольный слой, добавляют к нему 10 *мл* C_6H_6 и 50 *мл* воды, содержащей 2,5 *мл* конц. NH_4OH, через 6 час. удаляют водн. слой, приливают 10 *мл* 10%-ного водн. NaOH, через 12 час. (20°) бензольный слой промывают водой и перегоняют в вакууме, выделяют I ($R = C_2H_5$, $R' = H$, $R'' =$ *трет*-C_4H_9), выход 18% (считая на $C_2H_5N{=}CO$), т. пл. 39—40° (из петр. эф., при охлаждении смесью спирта и твердого CO_2). Аналогично получены I (приведены $R' = H$, R, R″, катализатор, выход в %, т. пл. в °C): *n*-$NO_2C_6H_4$, *трет*-C_4H_9, $(C_2H_5)_3N$, 59, 93; $(CH_2)_6NHCOOOR''$, *трет*-C_4H_9, пиридин, 6, 64—65; $(CH_2)_6NHCOOOR''$, α-кумил, $(C_2H_5)_3N$, 57, 105. Смесь 0,234 моля $(CH_3)_2NCOCl$ и 0,3 моля 30%-ного водн. KOH прибавляют при размешивании по каплям за 45 мин. к 35 *г* 60%-ного *трет*-C_4H_9OOH при охлаждении до 10—15°, размешивают 22 часа при 20°, органич. слой обрабатывают 300 *мл* петр. эфира и промывают 30%-ным водн. KOH, эфирный р-р отфильтровывают, перегонкой в вакууме при 20° выделяют I, $R = R' = CH_3$, $R'' =$ *трет*-C_4H_9 (III), выход 54%, т. кип. 43—45°/0,1—0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4303, d^{28} 0,935. Аналогично получены I [приведены RR′,R″, выход в % (считая на RR′NCOCl), т. кип. в °C/*мм*]: $(CH_3)_2$, α-кумил, 40, т. пл. 60°, —, —; $(C_2H_5)_2$, *трет*-C_4H_9, 43, — (не перегонялась); $(CH_2)_5$, *трет*-C_4H_9, 81, — (перегонялась при 0,005 *мм*). 0,029 моля *n*-$NO_2C_6H_4N(CH_3)COCl$ растворяют в 650 *мл* петр. эфира, при 5° добавляют 0,032 моля 60%-ного *трет*-C_4H_9OOH, затем по каплям за 15 мин. 0,037 моля 30%-ного водн. KOH, размешивают 2 часа при охлаждении, отфильтровывают *n*-$NO_2C_6H_4N(CH_3)COOOC_4H_9$-*трет*, выход 68%, т. пл. 66° (из петр. эф.). Смесь 0,4 моля II, 100 *мл* C_6H_6 и 0,05 моля III кипятят 6 час. в атмосфере N_2 (90—91°), перегоняют с водяным паром; выделяют 32 *г* полимера с мол. в. 2360. Приведены ИК-спектры полученных I. В. Тынянкина

67460. Пирогидролитическое расщепление органических соединений. Фейгль (Pyrohydrolytische Spaltungen von organischen Verbindungen. Feigl F.), Angew. Chem., 1958, 70, № 6, 166—167 (нем.)

При нагревании с в-вами, отщепляющими воду, многие органич. соединения испытывают гидролитич. расщепление, которое не всегда удается в обычных условиях. Р-ция идет с твердой $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ (80—105°), $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ или $MnSO_4 \cdot H_2O$ (100—200°), расплавленными $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ (120—160°) или с янтарной или фталевой к-той (> 210°). Гидролизу подвергаются различные сложные эфиры, уротропин, тиомочевина и ее производные, холинхлорид, гелицин, салицин, анилиды к-т, галоидные алкиды, ароматич. сульфокислоты, N-метил- и N-этиламины, меркаптаны и т. п. Пирогидролитич. расщепление может происходить и без в-в, отщепляющих воду, за счет воды, образующейся при частичном пиролизе. А. Берлин

67461. Синтез-N-алкиламидов 2-оксоциклопентанкарбоновой кислоты. Джонсон (The synthesis of N-olkyl-2-oxocyclopentanecarboxyamides. Johnson David H.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1624—1628 (англ.)

При действии 1,4—1,5 *экв* Na на моноэтиловые эфиры различных N-замещ. амидов адипиновой к-ты общей ф-лы $C_2H_5OOC(CH_2)_4CONRR'$ (I) (кипятят 20 час. при перемешивании в C_6H_6 в присутствии небольшого кол-ва спирта) получены соответствующие N-замещ. амиды 2-оксоциклопентанкарбоновой к-ты (II к-та). Выход N-замещ. амидов II из I, в которых R′ содержит < 4 C-атомов, незначителен, но увеличивается с удлинением R′ до C_4 и более. Синтезированы следующие N-замещ. амиды II [перечисляются N-заместитель, выход в %, т. кип. в °C/ *мм*, т. пл. в °C, т. пл. в °C 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФГ), т. пл. в °C семикарбазона (СК)]: CH_3, 9,5, 80/0,09, —, 231—232 [разл.; из 2-метоксиэтанола (МЭ)], 219—220 (из МЭ); C_2H_5, 38, —, 84 (из $CH_3COOC_2H_5$), 175—176 (из сп.), 207—208 (из МЭ); *н*-C_3H_7, 47, 98/0,2, —, 177—178 (из сп.), 210 (из МЭ); *н*-C_4H_9, 65, 103/0,05, —, 168 (из сп.), 208 (разл.; из МЭ); *н*-C_6H_{13}, 62, 130/0,1, —, 148 (из сп.), 209 (из МЭ); C_6H_5 67, —, 102—103 (из $CH_3COOC_2H_5$-петр. эф.), 190 (из сп.), 220—221 (разл.; из сп.); 6-(2-оксоциклопентанкарбоксиамидо)-гексил, 81, —, 98 (из $CH_3COOC_2H_5$-петр. эф.), 214 (разл.; из МЭ), —. Строение N-замещ. амидов II доказано на примере N-бутиламида II, который дает интенсивное окрашивание со спирт. $FeCl_3$, при кетонном расщеплении (кипячение 3 часа с 5 н. HCl) образует циклопентанон (III) и *н*-бутиламин (IV), а при кислотном расщеплении (кипячение 5 час. с 20%-ным NaOH в токе N_2) дает адипиновую к-ту и IV. При циклизации эфироамида *н*-$C_5H_{11}CONH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4COOC_2H_5$ (V) под действием Na (кипятят 16 час. в C_6H_6 в присутствии абс. спирта) образуется диамид *н*-$C_5H_{11}CONH(CH_2)_6NHCO\overline{CHCO(CH_2)_2CH_2}$ (VI) [выход 64—71,5° (из водн. CH_3OH); СК, т. пл. 205—206° (из водн. CH_3OH)], который при кислотном гидролизе дает CO_2, III и гексановую к-ту, а при встряхивании 24 часа со спирт. р-ром K_2CO_3 и 1-фтор-2,4-динитробензола образует 1,6-диаминогексан. V синтезирован следующим образом. Взаимодействием *н*-$C_5H_{11}COCl$ (37 *г*) с $NH_2(CH_2)_5CN$ (30,8 *г*) в C_5H_5N и C_6H_6 (сначала при 0—5°, затем 12 час. при т-ре ~ 20° и 1 час при 100°) получают *н*-$C_5H_{11}CONH(CH_2)_5CN$ (выход 49 *г*, т. кип. 168°/0,1 *мм*), который после гидрирования в диоксане над Co/кизельгур (100°, 150 *ат*) в присутствии безводн. NH_3 дает *н*-$C_5H_{11}CONH(CH_2)_6NH_2$ (VII) выход 43 *г*, т. кип. 148/0,1 *мм*), превращающийся с *н*-$C_5H_{11}COCl$ (в C_5H_5N при 100°) в *н*-$C_5H_{11}CONH(CH_2)_6NHCOC_5H_{11}$-*н*, т. пл. 142—143° (из $CH_3COOC_2H_5$). Взаимодействие VII (87 *г*) с $C_2H_5COO(CH_2)_4COCl$ (VIII) (87 *г*) в C_5H_5N приводит к V, выход 136 *г*, т. пл. 115—116° (из сп., а затем $CH_3COOC_2H_5$). При обработке N-фениламида II конц. H_2SO_4 (15 мин. при 100°) образуется 2-окси-3,4-циклопентенхинолин, т. пл. 259° (из водн. CH_3COOH). Исходные I получены взаимодействием VIII с соответствующими аминами в C_5H_5N и C_6H_6 (сначала при 0—5°, затем 2 часа при 100°). Таким образом синтезированы следующие I (перечисляются R и R′, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$): H, CH_3, 61,6, 132—134/0,1, 1,4575; H, C_2H_5, 79,3, 124—126/0,1, 1,4560; H, *н*-C_3H_7, 72, 138—140/0,15, 1,4549; H, *н*-C_4H_9, 81,5, 134/0,09, 1,4540; H, *н*-C_6H_{13}, 75,5, 158—160/0,15, 1,4568; H, C_6H_5, 79,2, 194—196/0,45, 1,5273; *н*-C_3H_7, *н*-C_3H_7, 66,9, 119—120/0,1, 1,4549; *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, 71, 136—138/0,15, 1,4569; H, $(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4COOC_2H_5$, 87, —, —, т. пл. 111—112° (из $CH_3COOC_2H_5$). Разработанный метод циклизации I непригоден для получения N,N-диалкиламидов II. При циклизации I ($R = R' = H$) амид II не получен; при этом с выходом 9% образуется этиловый эфир II. Приведены ИК-спектры VI и N-бутиламида II. Л. Хейфиц

67462. Аммонолиз *транс*- и *цис*-изомеров 1,4-диметилциклогексана. Кагарлицкий А. Д., Суворов Б. В., Тр. Ин-та хим. наук АН КазССР, 1958, № 2, 112—115

Показано, что аммонолиз *транс*-1,4-диметилциклогексана (*транс*-I) на ванадате Ti в присутствии влажного воздуха при 350—410° (время контакта 0,5 сек.) приводит к динитрилу терефталевой к-ты (II), выход 5,4—8,0%, т. пл. 218—219°. Максим. выход II достигается при 410°, а при низкой т-ре (350—365°), кроме II, образуются следы *n*-толунитрила (III); во всех

опытах обнаружены также HCN и CO. Аммонолиз *цис*-I при 380° приводит к **II** (выход 13,5%) и **III**, выход 5,5%. II и III в присутствии воздуха образуются с более высоким выходом, чем в его отсутствие. По-видимому, это объясняется тем, что кислород воздуха облегчает протекание ароматизации и, участвуя во взаимодействии CH_3-группы с NH_3, способствует образованию CN-группы. Л. Хейфиц

67463. Синтез карбоновых кислот из спиртов типа неопентилового спирта. Кох, Хаф (Synthese von Carbonsäuren aus Alkoholen vom Typ des Neopentylalkohols. Koch Herbert, Haaf W.), Angew. Chem., 1958, 70, № 10, 311 (нем.)

Описанный ранее синтез карбоновых к-т из первичных спиртов, сопровождающийся удлинением углеродной цепи на один C-атом, распространен на спирты типа неопентилового (I). I в мягких условиях (22—26°) дает с 83%-ным выходом 2,2-диметилмасляную к-ту; 2,2-диметилбутанол-1 с 80%-ным выходом образует смесь 2,2-диметилвалериановой и 2-метил-2-этилмасляной к-т в соотношении 1 : 2, а 2,2-диметилпентанол-1 образует смесь 2,2-диметилкапроновой и 2-метил-2-этилвалериановой к-т в соотношении 1 : 2, выход 82%. Циклич. спирты подобного типа реагируют аналогично. Так, 1-метил-1-оксиметилциклопентан с расширением цикла превращается с 95%-ным выходом в 1-метилциклогексанкарбоновую-1 к-ту (**II**); 1-метил-1-оксиметилциклогексан (получен восстановлением II $LiAlH_4$) дает 1-этилциклогексанкарбоновую-1 к-ту (**III**), выход 86%, а 1-этил-1-оксиметилциклогексан (получен восстановлением **III** $LiAlH_4$) при действии HCOOH и конц. H_2SO_4 превращается в 1-*н*-пропилциклогексанкарбоновую-1 к-ту, выход 87%. Этот метод позволяет получать 1-алкилциклогексанкарбоновые-1 к-ты с любой длиной боковой цепи. Л. Хейфиц

67464. Получение эфиров циклических β,γ-дикетокислот. Риобе, Ламан, Гуэн, Жиго (Préparation d'esters β,γ-dicétoniques cyclaniques. Riobé Olivier, Lamant Maurice, Gouin Lucien, Gigault Rober), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 11, 1710—1712 (франц.)

Взаимодействием CH_3COCH_2Br и $C_6H_5COCH_2Br$ с Na-производными этиловых эфиров 2-оксоциклопентанкарбоновой и 2-оксоциклогексанкарбоновой к-т в $C_6H_5CH_3$ получены 2-ацетонил-2-карбэтоксициклопентанон (I) (выход 60%, т. кип. 147—148°/9 *мм*, $n^{15}D$ 1,4658, d_4^{15} 1,114), 2-ацетонил-2-карбэтоксициклогексанон (выход 60%, т. кип. 175°/18 *мм*), 2-фенацил-2-карбэтоксициклопентанон (выход 76%, т. кип. 191°/4 *мм*, 220°/12 *мм*) и 2-фенацил-2-карбэтоксициклогексанон, выход 80%, т. пл. 94°. На примере образования I показано, что выход продукта снижается при проведении р-ции в лигроине (55%), $(C_4H_9)_2O$ (44%), спирте (30%) и воде (28%) за счет частичной изомеризации первоначально образующегося I в 5-ацетонил-2-карбэтоксициклопентанон. В. Дашунин

67465. Получение и свойства нафто-2′,3′ : 4,5-тропонов-1. Рид, Швенекке (Darstellung und Eigenschaften von naphtho-2′,3′ : 4,5-troponen-(1). Ried Walter, Schwenecke Hans Joachim), Chem. Ber., 1958, 91, № 3, 566—572 (нем.)

Конденсацией нафталиндиальдегида-2,3- (**I**) с метилэтилкетоном, диэтилкетоном и дибензилкетоном в присутствии метанольного р-ра NaOH синтезированы 2-метил-(нафто-2′,3′ : 4,5-тропон-1) (**II**) [выход 70%, т. пл. 214,5° (из CCl_4), т. субл. 170°/2 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. разл. 290°], 2,7-диметил-(нафто-2′,3′ : 4,5-тропон-1) (**III**) [выход 96%, т. пл. 189—190° (из диоксана)] и 2,7-дифенил-(нафто-2′,3′ : 4,5-тропон-1) (**IV**), выход 92%, т. пл. 196—197° (из $CH_3COOC_2H_5$), т. субл. 210°/1 *мм*. Аналогичная конденсация I с $CH_3COOCH_2COCH_2COOCH_3$ в присутствии $(C_2H_5)_2NH$ (30 мин. при 120° и 1,5 часа при 130°) приводит к (нафто-2′,3′ : 4,5-тропон-1)-карбоновой-2 к-те (**V**) [выход 1,6 *г* (из 3,6 *г* **I**), т. пл. 252—255° (разл.; из $CH_3COOC_2H_5$); ДНФГ, т. пл. 307° (из диоксана)] и диметиловому эфиру (нафто-2′,3′ : 4,5-тропон-1)-дикарбоновой-2,7 к-ты (**VI**), выход 1,2 *г* (из 3,6 *г* **I**), т. пл. 222—224° (из толуола и диоксана). **II—VI** не образуют пикратов и не дают окрашивания с $FeCl_3$, **II** и **V** реагируют с Br_2 в CS_2, тогда как **III**, **IV** и **VI** с Br_2 не реагируют; с $KMnO_4$ в лед. CH_3COOH **II** и **V** также реагируют значительно быстрее, чем **III**, **IV** и **VI**. Р-ции карбонильной группы в **II—VI** значительно подавлены, ДНФГ образуются лишь при кипячении с 2,4-динитрофенилгидразоном и конц. H_2SO_4 в диоксане. При гидрировании **III** над коллоидальным Pd образуется 2,7-диметил-(нафто-2′,3′:4,5-циклогептен-4-он-1), т. пл. 123—124° (из циклогексана); ДНФГ, т. пл. 201° (из бзл.). Приведены ИК-спектры **II** и **V** реагируют с Br_2 в CS_2, тогда как **III**, **IV** и **VI**

67466. Синтез азуленполиеналей. Юц (Synthese von Azulen-polyenalen. Jutz Dr. C.), Angew. Chem., 1958, **70**, № 9, 270 (нем.)

Из азулена и N-метиланилида пропеналя в присутствии $POCl_3$ образуется окрашенная соль, выделенная в виде плохо растворимого в воде перхлората (выход 95—97%), который при встряхивании с разб. NaOH в $CHCl_3$ распадается на 1-(азулен-1′)-пропен-1-аль-3 (**I**), т. пл. 84—85° (из *н*-C_6H_{14}), и $C_6H_5NHCH_3$ (**II**). Из **I** и **II** в присутствии к-ты снова образуется окрашенная соль. Аналогично из N-метиланилидов соответствующих альдегидов получены 1-(азулен-1′)-пентадиен-1,3-аль-5, т. пл. 94—95° (из *н*-C_6H_{14}), 1-(гвайзулен-3′)-пропен-1-аль-3, т. пл. 125° (из н-C_6H_{14}), и 1-(гвайзулен-3′)-пентадиен-1,3-аль-5, т. пл. 139—140° (из *н*-C_6H_{14}). Синтезированные полиенали относительно устойчивы, растворяются в разб. к-тах и образуют соли енолэфиров при действии алкилирующих средств. Л. Хейфиц

67467. Стереохимия некоторых кетолов и диолов, производных 2,3-циклогексанобицикло-[1,3,3]-нонана. Жюлиа, Варек (Stéréochimie de quelques cétols et diols dérivés du cyclohexano-2.3-bicyclo-[1.3.3]-nonane. Julia Sylvestre, Varech Daniel), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 10, 1559—1562 (франц.)

Нагревание *бис*-(2-оксоциклогексил)-метана с *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (**I**) в CH_3COOH привело к бицикло-[1,3,3]-нонен-2-ону-9 (**II**) [т. кип. 87°/0,1 *мм*; семикарбазон (**III**), т. пл. 195°], при восстановлении $LiAlH_4$ образующему бицикло- [1,3,3]-нонен-2-ол-9 (т. пл. 102°), получающийся и при каталитич. восстановлении **II**, что указывает на дитретичное положение в нем двойной связи. Синтез **II** осуществлен также дегидратацией с помощью **I** в CH_3COOH бицикло-[1,3,3]-нонанол-2-она-9 (**IV**), приготовленного известным методом (РЖХим, 1958, 32384). При восстановлении $LiAlH_4$ **IV** и синтезированного аналогичным путем (см. ссылку) 4-метилбицикло-[1,3,3]-нонанол-3-она-9 (**V**) получены соответственно бицикло-[1,3,3]-нонандиол-2,9 (**VI**) (т. пл. 174°; моноацетат, т. пл. 100°; монотозилат, т. пл. 130°) и 4-метилбицикло-[1,3,3]-нонандиол-2,9 (**VII**), т. пл. 124°; моноацетат, т. пл. 117°; монотозилат, т. пл. 107°. 9-оксигруппа в **VI** и **VII** занимает *A*-положение, что вытекает из метода ее введения, а также из того,

что при обработке монотозилатов **VI** и **VII** *трет*-C_4H_9OK не образовалось альдегидов или кетонов. Из рассмотрения ИК-спектров и мол. моделей **VI** и **VII** следует, что они так же, как **IV** и **V**, должны иметь конформации с *транс*-сочленением колец *A* и *B*, *A*-положение 2-оксигруппы в которых благоприятствовало бы дегидратации (см. выше). *A*-положение 2- и 9-оксигрупп в **VI** и **VII** окончательно доказано обработкой $SOCl_2$ и C_5H_5N в $CHCl_3$, при которой они дали соответствующие циклич. сульфиты, т. пл. 96 и 95° соответственно. Конденсация Михаэля бензилиденциклогексанона с циклогексаноном (**VIII**) привела к 4-фенилбицикло-[1,3,3]-нонанол-2-ону-9 (**IX**) (т. пл. 212°), приготовленному также описанным методом (см ссылку) нагреванием смеси $C_6H_5CH_2OH$ (**X**), **VIII** и KOH в диоксане. Аналогично при замене **X** на 2-метоксиэтанол получен 4-метоксиметилбицикло-[1,3,3]-нонанол-2-он-9 (**XI**) (т. пл. 141°), а при замене на 2-этоксиэтанол — 4-этоксиметилбицикло-[1,3,3]-нонанол-2-он-9 (**XII**), т. пл. 136°. При каталитич. восстановлении или при действии $LiAlH_4$ из **IX**, **XI** и **XII** синтезированы соответственно 4-фенилбицикло-[1,3,3]-нонандиол-2,9 (т. пл. 190°), 4-метоксибицикло-[1,3,3]-нонандиол-2,9 (т. пл. 95°) и 4-этоксибицикло-[1,3,3]-нонандиол-2,9, т. пл. 77°. Приведены УФ-спектр **III** и ИК-спектры **VI**, **VII** и **IX**.

В. Андреев

67468. Синтез 5,6,7,8,9,10,11,12-октагидро-1,2,3-триметоксибензо-[a]-гепталена. Лёвенталь, Рона (The synthesis of 5 : 6 : 7 : 8 : 9 : 10 : 11 : 12-octahydro-1 : 2 : 3-trimethosybenzo [a] heptalene. Loewenthal H. J. E., Rona P.), Proc. Chem. Soc., 1958, Apr., 114—115 (англ.)

5,6,7,8,9,10,11,12-октагидро - 1,2,3,- триметоксибензо-[a]-гептален (I), представляющий собой продукт деградации колхицина, синтезирован следующим образом. При восстановлении 2-(2,3,4-триметоксифенил)-циклогептен-1-карбоновой к-ты Li в жидком NH_3 образуется главным образом *цис*-2-(2,3,4-триметоксифенил)-циклогептанкарбоновая к-та, т. пл. 74—75°, которая при восстановлении $LiAlH_4$ переходит в соответствующий спирт (II). *n*-Толуолсульфонат **II** после конденсации с ди-*трет*-бутиловым эфиром Na-малоновой к-ты и кислотного расщепления образует β-[2-(2,3,4-триметоксифенил)-циклогептил]-пропионовую к-ту, которая при циклизации под действием полифосфорной к-ты переходит в трициклич. кетон (2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 200—201° и 174°), превращающийся после восстановления $NaBH_4$ и дегидратации в трициклич. циклогептен (III), т. пл. 74,5—75°. Окисление **III** SeO_2 в C_5H_5N приводит к двум эпимерным ненасыщ. спиртам (IV), т. пл. 150—151° и 105—107°, при каталитич. восстановлении которых образуются соответствующие насыщ. спирты, т. пл. 138—141° и 130—132°. *n*-Толуолсульфонат одного из этих спиртов при действии коллидина превращается в трициклич. циклогептен (V), т. пл. 89—90°, который при обработке эфиратом BF_3 в C_6H_6 переходит в **I**, т. пл. 74—75°.

CH_3O, OCH_3 — I; III R=H; IV R=OH; V

Л. Хейфиц

67469. Новый синтез *транс-син-цис-* и *транс-анти-транс*-9-кетопергидрофенантренов. Четерджи, Бхаттачария (New syntheses of *trans-syn-cis-* and *trans-anti-trans*-9-ktce-perhydrophenanthrenes. Chatterjee Ramesh Chandra, Bhattacharyya Bidyut Kamal), J. Indian Chem. Soc., 1958, 35, № 1, 19—27 (англ.)

Транс-син-цис- (Ia) и *транс-анти-транс*-9-кетопергидрофенантрен (Iб) синтезированы следующим образом. Этиловый эфир 2-карбэтоксициклогексилиденциануксусной к-ты (53 *г*) при гидрировании над 1%-ным Pd/C в спирте дает этиловый эфир 2-карбэтоксициклогексилциануксусной к-ты (**II**) (выход 52 *г*, т. кип. 135—140°/0,7 *мм*), который при конденсации с $CH_2=$ $=CHCN$ в диоксане в присутствии «тритона В» (1 час при 0—10° и 48 час. при 20°) образует γ-циано-γ-карбэтокси-γ- (2-карбэтоксициклогексил)-бутиронитрил (**III**) [выход 15 *г* (из 13,4 *г* **II**), т. кип. 185—190°/0,7 *мм*, $n^{21,5}D$ 1,4842], превращающийся после кипячения (50 час.) с конц. HCl в γ-карбокси-γ-(2-карбоксициклогексил)-масляную к-ту, т. пл. 171° (из эф.-петр. эф.), переведенную кипячением (50 час.) с CH_3OH и H_2SO_4 в триметиловый эфир (**IV**), выход 22,7 *г* (из 34 *г* **III**), т. кип. 174—176°/2 *мм*, $n^{21,5}D$ 1,465. Циклизация **IV** (15 *г*) по Дикману (кипятят 5 час. со взвесью Na в присутствии 0,5 *мл* CH_3OH в атмосфере N_2) приводит к диметиловому эфиру *транс*-декалон-1-дикарбоновой-2,4 к-ты (**V**) (выход 9,2 *г*, т. кип. 155—160°/1,5 *мм*, $n^{21,5}D$ 1,4958), превращающемуся при кипячении (16 час.) с конц. HCl в *транс*-декалон-1-карбоновую-4 к-ту, т. кип. 130—140°/0,2 *мм*, т. пл. 156,5—157° (из эф.-петр. эф.); семикарбазон (СК), т. пл. 215—216° (разл.; из водн. CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 215° (разл.; из сп.-этилацетата). Метилирование **V** (8,7 *г*) с помощью CH_3J (Na-производное **V** кипятят 5 час. с CH_3J в C_6H_6 в атмосфере N_2) приводит к диметиловому эфиру 2-метил-*транс*-декалон-1-дикарбоновой-2,4 к-ты, выход 6,3 *г*, т. кип. 160°/1,5 *мм*, $n^{23}D$ 1,483, который при кипячении с конц. HCl (16 час.) дает 2-метил-*транс*-декалон-1-карбоновую-4 к-ту, т. пл. 183—184° (из эф.-петр. эф.). При взаимодействии Na-производного **V** (из 5,3 *г* **V**) с йодметилатом 1-диэтиламинобутанона-3 (из 5 *г* амина) по Манниху — Робинсону (30 мин. перемешивания и 24 часа стояния при ~ 20°) образуется диметиловый эфир 2-γ-кетобутил-*транс*-декалон-1-дикарбоновой-2,4 к-ты (**VI**) (выход 4,35 *г*, т. кип. 200—205°/1,2 *мм*, $n^{23}D$ 1,4960), который при кипячении (14 час. в атмосфере N_2) со смесью конц. HCl-лед. CH_3COOH образует 9-карбокси-3-кето-1,2,3,4,5,6,7,8,8a,9,10,10a-додекагидрофенантрен (**VII**), превращающийся при действии CH_2N_2 в метиловый эфир **VII** (**VIII**), выход 1 *г* (из 2 *г* **VI**), т. кип. 140—145°/0,8—1 *мм*; СК, т. пл. 215° (разл.; из водн. CH_3OH). Строение **VIII** подтверждено восстановлением $LiAlH_4$ в диол, который при дегидрировании с Se (24 часа при 320—340°) образовал 9-метилфенантрен, т. кип. 100—105°/0,15—0,2 *мм*, т. пл. 91° (из сп.); пикрат, т. пл. 151° (из сп.). При гидрировании **VIII** над 10%-ным Pd/C в спирте образуется соответствующий насыщ. эфир [выход 4,1 *г* (из 4,5 *г* **VIII**), т. кип. 160—165°/0,8 *мм*, $n^{23}D$ 1,4922], восстановление 1 *г* которого по Хуан-Минлону приводит к *транс-син-цис*-9-карбоксипергидрофенантрену (**IXа**), выход 450 *мг*, т. кип. 140—145°/0,3 *мм*; метиловый эфир, т. кип. 105—110°/2 *мм*, и *транс-анти-транс*-9-карбоксипергидрофенантрену (**IXб**), выход 50 *мг*, т. пл. 192—193° (из эф.-петр. эф.); метиловый эфир, т. кип. 100°/0,2 *мм*. Взаимодействие метилового эфира **IXа** (2 *г*) с C_6H_5MgBr после обычной обработки приводит к соответствующему карбинолу (**X**) (выход 1,7 *г*, т. кип. 140—145°/0,2 *мм*), превращающемуся при нагревании с $KHSO_4$ в соответствующий олефин (**XI**), выход 0,3 *г* (из 0,5 *г* **X**), т. кип. 130—135°/0,2 *мм*. Окисление **XI** (или непосредственно **X**) с помощью CrO_3 в CH_3COOH (4 часа при 75—80°) привело к **Iа**, выход 0,3 *г* (неочищ.; из 1,47 *г* **X**); ДНФГ, т. пл. 236—237° (из бзл.-сп.). Разложение ДНФГ действием CH_3COOH в $CHCl_3$ в присутствии HBr-газа в CH_3COOH привело к чистому **Iа**, выход 0,1 *г* (из 0,3 *г* ДНФГ), т. кип. 90—95°/2 *мм*, т. пл. 56—57°. Аналогичное взаимодействие метилового эфира **IXб** (1,5 *г*) приводит к карби-

нолу (выход 1,5 *г*, т. кип. 140—145°/0,2 *мм*), который с $KHSO_4$ дает соответствующий олефин (**XII**) (выход 1,1 *г*, т. кип. 130°/0,2 *мм*), превратившийся при озонировании в **Iб**; ДНФГ, т. пл. 198—205°; оксим. т. пл. 205—207° (из сп.). Чистый **Iб** удалось получить разложением оксима кипячением с 5%-ной H_2SO_4 (6 час.), т. кип. 90°/2 *мм*, т. пл. 49° (из петр. эф.). Приведены УФ-спектры **VII**, **VIII**, **XI**, **XII**, **CK VIII**. Л. Хейфиц

67470. Бутадиены и родственные соединения. Часть IV. Исследование механизма образования 1,1,4,4-тетраарилбутадиенов-1,3. Тадрос, Сакла (Butadienes and related compounds. Part IV. A study of the mechanism of formation of 1 : 1 : 4 : 4-tetraarylbuta-1 : 3-dienes. Tadros Wadie, Sakla Badie), J. Chem. Soc., 1957, July, 3210—3217 (англ.)

2,2-ди-*n*-алкоксифенилвинилбромиды (АФВБ) присоединяют HBr или HCl по правилу Марковникова, образуя нестойкие 1,1-ди-*n*-алкоксифенил-1,2-дибромэтаны, из которых при действии спирта регенерируются исходные АФВБ, а при нагревании образуются тетраарилбутадиены-1,3. Так, при нагревании 2,2-ди-(*n*-*н*-бутоксифенил)-винилбромида (**I**) (т. пл. 54°) при 100° в атмосфере HBr получен 1,1,4,4-тетра-(*n*-*н*-бутоксифенил)-бутадиен-1,3 (**II**), т. пл. 185—186° (из CH_3COOH), который образуется также: а) при нагревании **I** в CH_3COOH, насыщ. HBr; б) при нагревании равномолекулярной смеси **I** и 1,1-ди-(*n*-*н*-бутоксифенил)-этилена (**III**) в CH_3COOH или без р-рителя; в) при нагревании уксуснокислого р-ра **III** с Br_2. При применении смесей АФВБ с различными заместителями (или смесей соответствующих замещ. этиленов с АФВБ) образуются смеси трех бутадиенов: напр., при кипячении 3—4 мин. 1 моля $R_2C=CH_2$ и 1 моля $R'_2C=CHBr$ (где $R = n\text{-}CH_3OC_6H_4$, $R' = n\text{-}C_3H_7OC_6H_4$) в 98%-ной CH_3COOH (или без р-рителя) получены разделяемые последовательной кристаллизацией из спирта и CH_3COOH бутадиены: $R'_2C=CHCH=CR'_2$, т. пл. 198°; $R_2C=CHCH=CR_2$ (**IV**), т. пл. 204—205°, и $R_2C=CHCH=CR'_2$, т. пл. 142°; к тому же результату приводит нагревание (10—12 мин.) смеси $R'_2C=CH_2$ и $R_2C=CHBr$ в 98%-ной CH_3COOH или без р-рителя; или нагревание смеси $R_2C=CHBr$ и $R'_2C=CHBr$ в CH_3COOH, содержащей HBr, или в атмосфере HBr без р-рителя; аналогично получены бутадиены-1,3: $(n\text{-}R''OC_6H_4)_2C=CHCH=C(C_6H_4OR'''\text{-}n)_2$, где (в скобках указаны т. пл. в °С) $R'' = C_2H_5$, $R''' = CH_3$ (155); $R'' = n\text{-}C_4H_9$, $R''' = CH_3$ (151); $R'' = C_2H_5$, $R''' =$ *изо*-C_3H_7 (162), вместе с **II**, **IV** и тетраарилбутадиенами-1,3, где $R'' = R''' = C_2H_5$ (207) и $R'' = R''' =$ *изо*-C_3H_7 (187—188). Так же реагируют соответствующие винилхлориды в присутствии HBr, но в присутствии HCl р-ция не идет. В спирте, CCl_4, C_6H_6 или $(CH_3CO)_2O$ р-ция также не идет; добавление $(CH_3CO)_2O$ к CH_3COOH замедляет р-цию и снижает выход бутадиенов. 2,2-дибром-1,1-ди-*n*-метокси- (или этокси)-фенилэтаны не изменяются при кипячении с CH_3COOH и HBr. 2,2-ди-*n*-этилтиофенилвинилбромид при р-ции с насыщ. уксуснокислым р-ром HBr (3 часа, 20°) дает 1,1,4,4-тетра-*n*-этилтиофенилбутадиен-1,3, т. пл. 156°, и (выделяемый из маточного р-ра) 1,2-дибром-1,1-ди-*n*-этилтиофенилэтан, т. пл. 100°. При кратковременном кипячении 2 молей $R_2C=CHBr$ (где $R = n\text{-}CH_3OC_6H_4$ или $n\text{-}C_2H_5OC_6H_4$) с 1—2 молями антрона в CH_3COOH, содержащей или не содержащей HBr, получены 9,9'-диантронил (**V**), т. пл. 260° (из ацетона), $R_2C=CH_2$, $R_2C=CHCH=CR_2$ и незначительное кол-во в-ва неустановленного строения; образование **V** показывает, что в р-ции участвуют свободные радикалы; в аналогичных условиях, но в присутствии HCl, получены **V** и $R_2C=CH_2$; при нагревании 9-бромантрона (**VI**) и $R_2C=CH_2$ в CH_3COOH также образуется **V** и соответствующие бутадиены. На солнечном свету винилбромиды превращаются в бутадиены-1,3 в атмосфере инертных газов, без участия других компонентов. **V** образуется также при нагревании **VI** или 9-хлорантрона в CH_3COOH; антрон в аналогичных условиях или в присутствии HCl или HBr не изменяется. Часть III см. РЖХим, 1957, 34313. Л. Щукина

67471. Гидролиз 1,2,4-трихлорбензола. Хасимото, Нагаи (Hashimoto Shizunobu, Nagai Kanji), Досися когаку кайси, Doshisha kogaku kaishi, Doshisha Engng Rev., 1957, 8, № 2, 76—79 (японск.; рез. англ.)

Гидролиз 1,2,4-трихлорбензола (3 моля NaOH в 2,5-кратном кол-ве CH_3OH, 180°, 3 часа) привел к 2,5-дихлорфенолу (**I**), выход 78%; **I** идентифицирован конденсацией с $ClCH_2COOH$ (33%-ный NaOH, 50%-ный водн. р-р $ClCH_2COOH$, нагревание 1 час) до 2,5-дихлорфеноксиуксусной к-ты, т. пл. 141—143°. Кроме **I**, получен 2,5-дихлоранизол, выход 9%, идентифицирован нитрованием (дымящая $HNO_3 + H_2SO_4$, нагревание при ~ 100°, 5 час.) до 2,5-дихлор-4,6-динитроанизола, т. пл. 65°. Конденсацией 3 молей **I** с 1 молем HCHO (1—1/3 моля H_2SO_4 в CH_3COOH, 55—75,5°, 5 час.) получен полимер, т. пл. ~ 65°, мол. в. 690; конденсация 1 моля **I** и 1 моля HCHO в присутствии 1 моля водн. KOH (40—50°, 20 час.) дала полимер, т. пл. ~ 65°, мол. в. 1135, из 1 моля **I** и 2 молей HCHO в присутствии 2 молей NH_4OH получен полимер с мол. в. 2352; конденсация **I** с CH_3CHO в кислых условиях (см. выше) дала полимер, т. пл. —52°, мол. в. 1000. Л. Яновская

67472. О свойствах сернистых катализаторов. V. Получение алкилфенолов. Ланда, Мацак (O vlastnostech sirníkových katalysátoru. V. Příprava alkylfenolu. Landa Stanislav, Macák Jiří), Chem. listy, 1957, 51, № 10, 1851—1857 (чешск.)

Исследована селективность MoS_2 при гидрировании ароматич. оксиальдегидов и оксикетонов. Установлено, что над MoS_2 альдегидные и кетонные СО-группы восстанавливаются до CH_3- или CH_2-групп; оксигруппа в ядре сохраняется. При гидрировании *n*-$HOC_6H_4COOCH_3$ (255°, 6,5 час.) частично происходит деструкция и образуется смесь фенола и *n*-крезола (1 : 1—1 : 4, выход 90%). Исходные замещ. алкил- и бензилацетофеноны получены из соответствующих сложных эфиров фенола. К 1,1 моля 3-этилфенилацетата (т. кип. 116—118°/21 *мм*, $n^{20}D$ 1,4988) прибавляют при 0° 1,6 моля $AlCl_3$, нагревают при 140° 30 мин., после разложения отгоняют с паром 2-окси-4-этилацетофенон, выход 77%, т. кип. 128—130°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,5488; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 211—212°. Из остатка выделяют 14% 4-окси-2-этилацетофенона, т. кип. 182—184°/11 *мм*, т. пл. 109—110°; ДНФГ, т. пл. 206—207°. Из 3-пропилфенилацетата (т. кип. 128—129°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4938) так же (130—135°, 90 мин.) получены 78,5% 2-окси-4-пропилацетофенона (т. кип. 145—146°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,5422; ДНФГ, т. пл. 198—199°) и 2% 4-окси-2-пропилацетофенона, т. кип. 332—334°/ /760 *мм* (разл.), т. пл. 75—76° (из бзл.); ДНФГ, т. пл. 163—164°. 3-бутилфенилацетат (т. кип. 130—131°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4925) нагревают с $AlCl_3$ при 130—135° 60 мин., гидролизуют и извлекают 2-окси-4-бутилацетофенон (выход 73,5%, т. кип. 180—182°/34 *мм*, $n^{20}D$ 1,5362; ДНФГ, т. пл. 187—188°) и 4-окси-2-бутилацетофенон (выход 9,4%, т. кип. 226—230°/34 *мм*, т. пл. 61—62°). Методика гидрирования описана ранее (РЖХим, 1957, 22876). Начальное давление H_2 100 *ат*. Кол-во MoS_2 15—30%. Приведены исходное в-во, т-ра в °С/*мм*, время в мин., фенол, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$: *м*-HOC_6H_4CHO, 290/11, *м*-крезол, 57, —, — (примесь 3,3'-диоксидибензила, т. кип. 250—255°/18 *мм*); 3-$HOC_6H_4COCH_3$, 300/15, 3-этилфенол, 88, 219—220/760, 119—120/26, 1,5335; 3-$HOC_6H_4COC_2H_5$, 275/10, 3-пропил-

фенол, 85, 233—234/760, 120—121/15, 1,5251; 3-HOC_6H_4-COC_3H_7, 270/10, 3-бутилфенол, 86, 250—251/760, 125,5—126/12, 1,5192; 2-HO-5-$CH_3C_6H_3COCH_3$, 265/13, 4-метил-2-этилфенол, 85,5, 224—225/760, 106—107/16, $n^{25}D$ 1,5290; 4-HO-3-$CH_3C_6H_3COCH_3$, 270/8, 2-метил-4-этилфенол, 88, 225—226/760, 109/14,5, $n^{25}D$ 1,5298; 2-HO-5-$CH_3C_6H_3$-COC_6H_5, 270/16, 4-метил-2-бензилфенол, 89,5, 323—324/760, 1,5895; 2-HO-4-$C_2H_5C_6H_3COCH_3$, 280/10, 2,5-диэтилфенол, 86,5, 242—243/760, 114,6—115,3/10, 1,5250; 4-HO-2-$C_2H_5C_6H_3COCH_3$, 280/18, 3,4-диэтилфенол, 88,6, 252—253/760, 124—124,5/9, 1,5325; 2-HO-4-$C_3H_7C_6H_3COCH_3$, 270/9, 2-этил-5-пропилфенол, 89, 257—258/760, 126—127/13, 1,5200; 2-HO-4-$C_4H_9C_6H_3COCH_3$, 270/12, 2-этил-5-бутилфенол, 87, 275—276/760, 136—137/9, 1,5149; 4-HO-2-$C_4H_9C_6H_3COCH_3$, 260/5, 4-этил-3-бутилфенол, 83, 288—290/760, 149—150/9, 1,5190. Полученные фенолы охарактеризованы по к-там $ArOCH_2COOH$. Приведены заместители в Ar и т. пл. в °C: 3-C_3H_7, 79—79,5; 4-CH_3-2-C_2H_5, 133—134; 2-CH_3-4-C_2H_5, 126—127; 3-C_4H_9, 75,5—76; 2,5-$(C_2H_5)_2$, 85—86; 3,4-$(C_2H_5)_2$, 111,5—112; 2-C_2H_5-5-C_3H_7, 89—90; 2-C_2H_5-5-C_4H_9, 96—97; 4-C_2H_5-3-C_4H_9, 103—104; 4-CH_3-2-$C_6H_5CH_2$, 120,5—121. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 14320.
Karel Setinek

67473. Получение 6-хлор-*о*-крезола и 4,6-дихлор-*о*-крезола и соответствующих *о*-толилоксиуксусных кислот. Нурд, Шёберг (The preparation of 6-chloroorthocresol and 4,6-dichloroorthocresol and the corresponding orthotoloxyacetic acids. Norn Sven, Sjöberg Bertil), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 10, 1752—1756 (англ.)

Осуществлено разделение близкокипящих *о*-крезола и 6-хлор-*о*-крезола (I) через их ацетаты. Хлорированием выделенного чистого I получен 4,6-дихлор-*о*-крезол (II). Взаимодействием **I** и **II** с щел. р-ром $CH_2ClCOOH$ синтезированы 6-хлор-(III) и 4,6-дихлор-*о*-толилоксиуксусная к-та (IV) (Sjöberg B., Acta Chem. Scand., 1950, 4, 798). 900 *г* смеси, содержащей 22% *о*-крезола и 78% **I**, кипятят 2 часа с 900 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 2 *мл* конц. H_2SO_4, остаток после отгонки при 100 *мм* ректифицируют на эффективной колонке и получают 236 *г* *о*-крезилацетата, т. кип. 90/10 *мм*, 63,5°/1,5 *мм*, 210,7—210°/774 *мм*, $n^{20}D$ 1,4998, d_4^{20} 1,0482, и 813 *г* 6-хлор-*о*-крезилацетата (V), т. кип. 105°/10 *мм*, 78°/1,2 *мм*, 238,4—239°/753 *мм*, $n^{20}D$ 1,5134, d_4^{20} 1,1778. К р-ру 200 *г* NaOH в 500 *мл* воды при 110° за 30 мин. прибавляют 386 *г* **V** и при ~ 20° подкисляют 50%-ной H_2SO_4, выход **I** 95%, т. кип. 76°/10 *мм*, 191—192,3°/757 *мм*, т. пл. 1,5—2°, $n^{20}D$ 1,5452, d_4^{20} 1,1966. 0.05 моля **I** хлорируют 5 час. при 50—60° до поглощения 71 *г* Cl_2, выход **II** 60%, т. кип. 111—113°/16 *мм*, 231,6—231,9°/739 *мм*, т. пл. 52,5—52,7° (из петр. эф.). Приводятся кривые ИК-спектров III, IV и *о*-толилоксиуксусной к-ты.
Ю. Волькенштейн

67474. Восстановление и бензилирование бензиловым спиртом. V. Новый синтез α,β-диарилпропионовых кислот и соответствующих нитрилов. Аврамов, Шпринцак (Reduction and benzylation by means of benzyl alcohol. V. A new synthesis of α,β-diarylpropionic acids and the corresponding nitriles. Avramoff Moshe, Sprinzak Yaïr), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 2, 493—496 (англ.)

При действии $C_6H_5CH_2OH$ (I) на $RCH{=}C(R')CN$ (II) в присутствии KOH образуются $RCH_2CH(R')CN$ (III); в присутствии воды происходит омыление **III** с образованием $RCH_2CH(R')COOH$ (IV); образование **IV**, $R = R' = C_6H_5$ (**IVa**), происходит также при действии C_6H_5CHO или **I** на RCH_2CN (V), $R = C_6H_5$ (**Va**), в присутствии KOH; в случае р-ции с **I** последний превращается в RCHO (VI), где $R = C_6H_5$, за счет дегидрирования **I** под действием **II**, $R = R' = C_6H_5$ (**IIa**). При р-ции, напр. **II**, $R = 4\text{-}CH_3OC_6H_4$, $R' = C_6H_5$ (**IIб**), образуется некоторое кол-во **IVa**, по-видимому, за счет обратной альдольной конденсации: **IIб → IIIa + VI**, $R = 4\text{-}CH_3OC_6H_4$, и последующих р-ций. **II** получены по ранее известному методу (Walther R. v., J. prakt. Chem., 1896, [2] **53**, 454) кипячением эквимолярных кол-в **V** и **VI** в спирте с несколькими *мл* 30%-ного NaOH; **II**, R = нафтил-1, $R' = C_6H_5$, т. пл. 113—114° (из сп.). При получении **II**, $R = C_6H_5$, R' = нафтил-1 (**IIв**) (т. пл. 77,5°), реакционную массу кипятят 2 часа; **IIв** выделяется при разбавлении спиртом, неочищ. **II**, $R = 4\text{-}CH_3C_6H_4$, $R' = C_6H_5$, извлекают эфиром, т. кип. 195—205°/6 *мм*. **II**, R = фурил-2, $R' = C_6H_5$, и α,β,β-трифенилакрилонитрил получены по известным методам (Frost H. V., Liebigs Ann. Chem., 1889, **250**, 156; С. Вавзонек и Э. Смолин, Синтезы органич. препаратов, М., Изд-во Ин. лит., 1953, сб. 4, 356). От 4 *г* KOH в 110 *мл* **I** отгоняют 10 *мл* водн. **I**, прибавляют 0,025 моля **II**, кипятят некоторое время (в двух случаях держат более низкую т-ру), охлаждают, прибавляют воду и эфир, из эфирного слоя выделяют **III** [приводятся R, R′, время кипячения в мин., выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C (две последние константы указаны только для новых в-в)]: C_6H_5, C_6H_5, 40, 62; 2-ClC_6H_4, C_6H_5, 90, 33, 164—172/5, 65 (из петр. эф., затем водн. сп.); 4-ClC_6H_4, C_6H_5, 60, 58, —, 113—114 (из сп.); 4-$CH_3OC_6H_4$, C_6H_5, 60, 75; 4-$CH_3C_6H_4$, C_6H_5, 30, 55, 200—220/25, 58 (из петр. эф.); 3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3$, C_6H_5, 30 (при 160—170°), 48, —, 75—76 (из водн. сп.); фурил-2, C_6H_5, 30 (при 185—195°), 57, 185—189/30 ($n^{20}D$ 1,5480), —; нафтил-1, C_6H_5, 60, 56, —, 85 (из сп.); C_6H_5, нафтил-1, 60, 64; C_6H_5, 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 15, 43, 190—210/3, 74 (из водн. сп.); аналогично получен $(C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)CN$, выход 52%. **II** восстанавливают в **III**, как описано выше, реакционную смесь охлаждают до т-ры ~ 100°, прибавляют 1 *мл* воды и кипятят еще некоторое время, охлаждают, прибавляют 20 *мл* воды, 10 *мл* конц. HCl и 250 *мл* эфира, остаток после удаления р-рителя из экстракта растворяют в 100 *мл* 10%-ного $NaHCO_3$, извлекают эфиром, водн. слой подкисляют конц. HCl, отгоняют C_6H_5COOH с паром, остаток перекристаллизовывают из 50%-ного спирта и затем из подходящего р-рителя (метод А) или смесь 0,025 моля **II**, 4 *г* KOH и 25 *мл* **I** кипятят 1 час, затем обрабатывают, как в методе А, но без перекристаллизации из 50%-ного спирта (метод Б), получают **IV** [перечисляются R, R′, метод, время кипячения в мин., выход в %, т. пл. в °C (только для новых **IV**)]: **IVa**, Б, 60, 70; 2-ClC_6H_4, C_6H_5, А, 30, 53, 122 (из гептана); 4-ClC_6H_4, C_6H_5, А, 30, 53, 144 (из бзл.); 4-$CH_3OC_6H_4$, C_6H_5 (**IVб**), А, 30, 67; 4-$CH_3C_6H_4$, C_6H_5, А, 30, 71 ,115—116 (из гептана); 3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3$, C_6H_5, А, 30, 41; фурил-2, C_6H_5, А, 30, 44, 105; нафтил-1, C_6H_5, А, 45, 47, 98 (из петр. эф.); C_6H_5, нафтил-1, Б, 60, 45, 93—95; C_6H_5, 3,4-$(CH_3O)_2$, Б (с 100 *мл* **I**), 60, 70; кроме того, получена $(C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)COOH$ (метод А, кипячение 150 мин., остаток после удаления **I** растворяют в 100 *мл* 10%-ного Na_2CO_3, фильтруют горячим, подкисляют), выход 54%, т. пл. 222—224° (из бзл.). 11,8 *г* **IIб**, 8 *г* KOH и 200 *мл* **I** кипятят 90 мин., обрабатывают по методу А, остаток после перегонки с паром растворяют в 50 *мл* 50%-ного спирта, осадок перегоняют, получают 0,65 *г* **IVб**, т. кип. 190—198°/0,8 *мм*, т. пл. 121—123,3° (из водн. сп.). Из маточного р-ра от **IVб** выпариванием получают 0,6 *г* **IVa**, т. кип. 170—180°/0,8 *мм*, т. пл. 92—95°. 11,8 *г* **Va** прибавляют к обезвоженному, как описано выше, р-ру 13 *г* KOH в 300 *мл* **I**, кипятят 3 часа, по охлаждении до т-ры ~ 100° прибавляют 2 *мл* воды, кипятят 45 мин., выделяют 45% **IVa**, т. пл. 97—97,5°. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 25171.
В. Скородумов

67475. Замещенные бутиролактоны. Часть I. Синтезы γ-(4-алкокси-3-ксенил)-бутиролактонов. Ген-

ге, Триведи (Substituted butyro lactones. Part I. Synthesis of γ-(4-alkoxy-2-xenyl)-butyro lactones. Genge D. K., Trivedi J. J.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 11, 801—803 (англ.)

Синтезированы γ-(4-алкокси-3-ксенил)-бутиролактоны (I), возможные антигельминтные препараты, содержащие характерные для сантонина лактоновое кольцо, связанное с группой $HOC_6H_4C_6H_5$. I получены восстановлением над скелетным Ni или с помощью $Al(OC_3H_7\text{-}изо)_3$ (II) с последующим нагреванием с H_2SO_4 соответствующих β-(4-алкокси-3-ксеноил)-пропионовых к-т (III). 4 *г* III гидрировали в 18 *мл* 0,1 н. KOH и 90 *мл* воды (1 час., ~ 1,5 *ат*) над 4 *г* скелетного Ni, р-р подкисляли 8 *мл* H_2SO_4, нагревали 1 час при 100° и эфиром экстрагировали I, выход 35%. 0,03 моля этилового эфира III (алкил = CH_3) (т. кип. 207—212°/4 *мм*, $n^{38}D$ 1,586, семикарбазон, т. пл. 186°) восстанавливали 0,03 моля II в *изо*-C_3H_7OH (IV); после отгонки IV подкисляли разб. HCl, органич. слой кипятили со спирт. NaOH, отгоняли спирт, разбавляли водой, промывали эфиром, подкисляли 25%-ной H_2SO_4 и нагревали 2 часа при 100°; получен I (алкил = CH_3), т. пл. 100° (из бзл.-петр. эф.). Конденсацией 4-алкоксидифенила (V) с янтарным ангидридом и последующим разделением изомеров по ранее описанному методу (Fieser, Bradsher, J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 1738) получены III и соответствующие β-(4-алкокси-4'-ксеноил)-пропионовые к-ты (VI), из которых только III превращены в I. Приведены последовательно алкил, т. пл. в °C I (из водн. сп.), т. пл. в °C V (из водн. сп.), т. пл. в °C III, т. кип. в °C/*мм* этилового эфира III и его *nD* (т-ра в °C), т. пл. в °C семикарбазона III (из водн. сп.) и т. пл. в °C VI (из CH_3COOH): C_2H_5, 130 (т. кип. 125/2 *мм*), 78, 165 (из водн. сп.), 235—240/8, 1,598 (23), 240, 180; *н*-C_3H_7, 124, 68, 154 (из воды), 243—247/5, 1,588 (26), 184, 192; *н*-C_4H_9, 137, 80, 154 (из этилацетата + петр. эф.), 250—255/10, 1,588 (38), 214, 218; *н*-C_5H_{11}, 134, 58, 185 (из разб. сп.), 268—273/8, 1,574 (38), 254, 197. Г. Крюкова

67476. Замещенные бутиролактоны. Часть II. Синтезы γ-(2-алкокси-5-бензилфенил)-бутиролактонов. Генге, Триведи (Substituted butyro lactones. Part II. Synthesis of γ-(2-alkoxy-5-benzylphenyl)-butyro lactones. Genge D. K., Trivedi J. J.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 11, 804—806 (англ.)

Конденсацией 4-алкоксидифенилметана (I) с янтарным ангидридом (РЖХим, 1954, 16259) синтезированы β-(2-алкокси-5-бензилбензоил)-пропионовые к-ты (II), восстановлением которых по ранее описанному методу (см. пред. реф.) получены соответствующие γ-(2-алкокси-5-бензилфенил)-γ-оксимасляные к-ты (III), превращенные нагреванием с разб. к-тами в соответствующие γ-(2-алкокси-5-бензилфенил)-бутиролактоны (IV) с выходами 45% (очищены стоянием 24 часа над K_2CO_3). I получены из 4-оксидифенилметана и галоидоалкилов в присутствии C_2H_5ONa с выходами 75—80%. Приведены алкил, т. кип. в °C/*мм* I, $n^{40}D$ I, т. пл. в °C II (из бзл.-бнз.), т. кип. в °C/*мм* этилового эфира II и его $n^{38}D$, т. пл. в °C семикарбазона II (из водн. сп.), т. пл. в °C III, т. пл. в °C S-бензилтиурониевой соли III, т. кип. в °C/*мм*, IV и его $n^{40}D$: CH_3, —, —, —, 257—262/5, 1,559, 159 (из сп.), 128, 121, 105 (из бзл.-бнз.), —; C_2H_5, —, —, 140, 223—228/6, 1,556, 183, 120, 124, 268—273/4, 1,574; *н*-C_3H_7, 168—173/3, 1,549, 118, 253—256/4, 1,532, 158, 102, 126, 237—242/4, 1,560; *н*-C_4H_9, 178—183/8, 1,548, 119, 263—268/4, 1,545, 144, 90, 124, 257—262/3, 1,560; *н*-C_5H_{11}, 178—183/3, 1,545, 124, 203—208/4, 1,534, 174, —, —, 233—238/3, 1,555; *н*-C_6H_{13}, 233—235/28, 1,543, 130, 257—162/8, 1,535, 165, —, —, 298—303/10, 1,567. Г. Крюкова

67477. Синтез моно- и дигидроперекиси *п*-диизопропилбензола. Топчиев А. В., Баев И. Ф., Морозов Л. А., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 2, 306—308

1,5 *кг* *п*-диизопропилбензола (I) при жидкофазном окислении воздухом в присутствии $Ca(OH)_2$ и Mn^{++} при 112° дает 651 *г* I, 637 *г* 91,4%-ной моногидроперекиси, т. кип. 88—112°/0,17—0,21 *мм*, $n^{20}D$ 1,5128, d_4^{20} 0,9931, и 200 *г* 96,7%-ной дигидроперекиси, т. пл. 140 ± 1° (99,8%-ная; из бзл.), d_4^{20} 1,2724. Л. Щукина

67478. О прямом замещении нитрогруппы в ароматических нитросоединениях на хлор с помощью четыреххлористого углерода. Пономаренко А. А., Укр. хим. ж., 1958, 24, № 1, 68—72

CCl_4 способен вызывать прямое замещение NO_2-групп на Cl в следующих соединениях: $C_6H_5NO_2$ (I), *о*- и *м*-$(NO_2)_2C_6H_4$, 1,3,5-$(NO_2)_3C_6H_3$ (II), *м*- и *п*-$BrC_6H_4NO_2$, *о*- и *п*-$ClC_6H_4NO_2$, 2,5-$Cl_2C_6H_3NO_2$, хлористый пикрил (III), *м*-$NO_2C_6H_4SO_2Cl$ (VI), α-$NO_2C_{10}H_7$, 1,5-, и 1,8-$(NO_2)_2C_{10}H_6$, 4,4'-динитродифенил, 4-нитрофталевая к-та, 3- и 4-нитрофталевые ангидриды, 4-нитрофталимид, N-(3-нитрофенил)- и N-(4-нитрофенил)-фталимид, N-(2-нитрофенил)-, N-(3-нитрофенил)- и N-(4-нитрофенил)-3,6-дихлорфталимид, 1,5-динитроантрахинон. В бромнитросоединениях, наряду с замещением NO_2-группы, происходит замещение Br на Cl. В IV одновременно с NO_2 на Cl замещается SO_2Cl. Нитросоединения, содержащие группы CH_3, NH_2, NH, $NHCOC_6H_5$, OH в условиях р-ции осмоляются. В образующихся газах найден $COCl_2$. С помощью указанной р-ции можно качественно открыть NO_2-группу в тех нитросоединениях, которые реагируют с CCl_4, по образованию газами красного пятна на фильтровальной бумаге, смоченной толуольным р-ром $(CH_3)_2NC_6H_5$. Обсужден механизм замещения NO_2-группы на Cl. 5 *мл* смеси I и CCl_4 (1 : 0, 25 моля) нагревают в запаянной трубке 30 мин. при 270—290°, из 18,5 *г* жидкости получают 5 *г* C_6H_5Cl. 0,15 *г* II и 0,32 *г* CCl_4 нагревают в запаянной трубке 33 мин. при 290° и выливают жидкость на часовое стекло, выход 1,3,5-$Cl_3C_6H_3$ 99%, т. пл. 63,5°. Аналогично II из 0,16 *г* III и 0,31 *г* CCl_4 получают 1,2,3,5-$Cl_4C_6H_2$, выход 92%, т. пл. 50°. Ю. Волькенштейн

67479. О нитровании ацетанилида. Итая, Судзуки, Нисикава, Куваяма (Itaya Motoiti, Suzuki Kōiti, Nisikawa Muneaki, Kuwayama Meiji), Нагоя сирицу дайгаку якугакубу киё, Bull. Nagoya Univ. Pharmac. School, 1957, № 5, 54—58 (японск.)

С целью разработки метода синтеза *о*-нитроацетанилида (I) изучено нитрование ацетанилида (II) по Витту (Witt O. N., Utermann A., Ber., 1906, 39, 3901) посредством HNO_3 в $(CH_3CO)_2O$ и по Менке (Meuke, Chem. Zentr., 1926, 492, англ. пат. 235698) посредством нитратов металлов. По первому способу в оптимальных условиях при добавлении к р-ру 20 *г* II в 23 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 15 *мл* лед. CH_3COOH при 5—10° р-ра 6 *мл* HNO_3 (*d* 1,51) в 15 *мл* лед. CH_3COOH с добавкой 0,4 *г* мочевины с последующим перемешиванием 30 мин. получены I, выход 38%, и 2,3 *г* *п*-нитроацетанилида (III). Наилучшие результаты при нитровании нитратами металлов получены при постепенном добавлении 24,2 *г* $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ к р-ру 13,5 *г* II в 33,5 *г* $(CH_3CO)_2O$ при 50° с последующим нагреванием 30 мин., выход I 45,5%; III не выделен. Хорошие результаты дало также нитрование II посредством $Bi(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ (выход I 39,4%), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (70°, выход I 37%), $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (выход I 31%), удовлетворительные выходы получены при использовании $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (60°, выход I 19,4%), $Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5H_2O$ (выход I 23,3%) и $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (70°, выход I 11,5%). Небольшой выход I (5—6%) получен при использовании $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Непригодны $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, $AgNO_3$. Построены диаграммы плавления смесей I—III, I—II, II—III.

Хорошими р-рителями для кристаллизации **I** являются петр. эфир и бензин. Л. Яновская

67480. Поиски новых местных анестетиков. Часть V. Гупта, Каур, Васудев (Search for new local anaesthetics. Part V. Gupta I. Sen, Kaur Harwant, Vasudev), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 12, 893—897 (англ.)

В продолжение прежней работы (см. часть IV, РЖХим, 1958, 28717) синтезированы возможные местные анестетики $4\text{-}RO\text{-}3\text{-}R'CH_2C_6H_3NHCOC_6H_4R''\text{-}4$ (**I**) (здесь и далее **а** $R = CH_3$ и **б** $R = C_2H_5$), $4\text{-}R''OCO\text{-}3\text{-}R'CH_2C_6H_3NHCOR''$ (**II**) и $4\text{-}C_2H_5O\text{-}3\text{-}(CH_2NC_5H_{10}$-*цикло*$)\text{-}C_6H_3NHCOCH_2R''$ (**III**) по схемам: $4\text{-}RO\text{-}3\text{-}R'CH_2C_6H_3NO_2$ (**IV**) → $4\text{-}RO\text{-}3\text{-}R'CH_2C_6H_3NH_2$ (**V**); **V** + $4\text{-}R''C_6H_4COCl$ (**VI**) → **I**; $4\text{-}HO\text{-}3\text{-}R'CH_2C_6H_3NH_2$ (**VII**) + $2R''COCl$ (**VIII**) → **II**; $4\text{-}C_2H_5O\text{-}3\text{-}(CH_2NC_5H_{10})\text{-}C_6H_3NH_2$ (**IX**) + $ClCH_2COCl$ (**X**) → $4\text{-}C_2H_5O\text{-}3\text{-}(CH_2NC_5H_{10})\text{-}C_6H_3NHCOCH_2Cl$ (**XI**); **XI** + $R''H$ → **III**. 4,4 *г* **Va**, R' = N-пиперидил, кипятили 1 час с 4,3 *г* **VI**, $R'' = NO_2$, в 25 *мл* C_6H_6; выход **Ia**, R' = N-пиперидил, $R'' = NO_2$, 5 *г*, т. пл. 162° (из водн. сп.). 4 *г* последнего восстановлены (4 часа, 75—80°) 14 *г* $SnCl_2$ в 17 *мл* конц. HCl; после обработки р-ром NaOH выделено 2,2 *г* **Ia**, R' = N-пиперидил, $R'' = NH_2$, т. пл. 174° (из петр. эф.); хлоргидрат (ХГ), т. пл. 239° (разл.; из абс. сп.). Аналогично **Ia** получены **Iб**. Приведены R', R'', кол-во соответствующих исходных **V** и **VI** в *г*, кол-во полученного **Iб** в *г* и т. пл. **Iб** в °С (из сп.): $N(C_2H_5)_2$, NO_2 (**XII**), 4,4, 4,3, 4,5, 121; N-пиперидил, NO_2 (**XIII**), 4,7, 4,3, 5,5, 91. Восстановлением 4 *г* **XII** получено 2,1 *г* **Iб**, $R' = N(C_2H_5)_2$, $R'' = NH_2$, т. пл. 226° (из петр. эф.), ХГ, т. пл. 241° (разл.; из абс. сп.-эф.). Аналогично из **XIII** получен **Iб**, R' = N-пиперидил, $R'' = NH_2$, выход 80%, т. пл. 167° (из сп.); ХГ, т. пл. 254° (из абс. сп.-эф.), 5,3 *г* 2HCl · **VII**, $R' = N(C_2H_5)_2$ (**XIV**), нейтрализовали и экстрагировали основание эфиром, после отгонки эфира остаток кипятили 3 часа с 6,2 *г* **VIII**, R''-*n*-$CH_3C_6H_4$ в 40 *мл* C_6H_6 и после отгонки р-рителя получили **II**, $R' = N(C_2H_5)_2$, $R'' = n\text{-}CH_3C_6H_4$, т. пл. 170° (из водн. сп.); ХГ, т. пл. 271° (из абс. сп.-эф.). Приведены R', R'', кол-во соответствующих исходных **VII** и **VIII** в *г*, т. пл. **II** в °С (из водн. сп.) и т. пл. ХГ **II** в °С (из абс. сп.): $N(C_2H_5)_2$, $CH_3OC_6H_4$, 5,3 (в виде ди-ХГ), 6,8, 170, —; N-пиперидил, $n\text{-}CH_3C_6H_4$, 4,1, 6,2, 148, 260 (разл.); N-пиперидил, $C_6H_5CH{=}CH$, 4,1, 6,8, 220 (разл.), > 300; N-пиперидил, $n\text{-}CH_3OC_6H_4$, 4,1, 6,8, 152, 267 (из абс. сп.-эф.). 14 *г* **IX** кипятили (1 час, ~ 100°) с 6,8 *г* **X** в 25 *мл* C_6H_6, отогнали C_6H_6 и экстрагировали петр. эфиром 10 *г* **XI**, т. пл. 121° (из петр. эф.); кипячением 3,1 *г* **XI** с 1,7 *г* пиперидина в 30 *мл* абс. спирта получен **III**, R'' = N-пиперидил; ХГ, т. пл. 139° (из сп.-эф.). Аналогично получены другие **III**. Приведены R'', кол-во исходного **XI** в *г*, кол-во амина в *г* и т. пл. пикрата **III** в °С: $N(C_2H_5)_2$, 3,1, 2,9, 196 (из ацетона-абс. сп.); N-морфолинил, 3,1, 1,7, 93 (из сп.). Восстановлением (5 час., ~ 100°) 37,5 *г* **IVa**, R' = N-пиперидил, $SnCl_2$ в конц. HCl получено 23 *г* **Va**, R' = N-пиперидил, т. пл. 61°. Аналогично восстановлением 39,6 *г* **IVб**, R' = N-пиперидил, получено 25 *г* **Vб**, R' = N-пиперидил, т. пл. 83° (из водн. сп.). **IVa** R' = N-пиперидил (45 *г*), т. пл. 72—73 (из сп.), получен кипячением 7 час. 50,4 *г* $2\text{-}CH_3O\text{-}5\text{-}NO_2C_6H_3\text{-}COCl$ с 42,5 *г* пиперидина в 100 *мл* абс. спирта (Burckhalter и др., J. Amer, Chem. Soc., 1948, **70**, 1363). Аналогично получен **IVб**, R' = пиперидил, т. пл. 76°. **XIV** получен по описанному методу (см. предыдущую ссылку). Г. Крюкова

67481. Синтетические обезболивающие вещества. XXII. Феноксиацетаты 1-фенил-3-диметиламинопропан-1-олов. Назаров И. Н., Черкасова Е. М., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 122—126

В продолжение прежних работ (РЖХим, 1956, 71688; 1957, 1919) действием $ArOCH_2COCl$ (**I**), где всюду **а** $Ar = 2\text{-}CH_3C_6H_4$, **б** $Ar = 3\text{-}CH_3C_6H_4$, **в** $Ar = 4\text{-}CH_3C_6H_4$, **г** $Ar = 4\text{-}CH_3OC_6H_4$, **д** $Ar = 4\text{-}C_2H_5OC_6H_4$ и **е** $Ar = 2{,}4\text{-}Cl_2C_6H_3$ на $C_6H_5C(C_2H_5)(OH)CH_2CH_2N(CH_3)_2$ (**II**), синтезированы $C_6H_5C(C_2H_5)(OCOCH_2Ar)CH_2CH_2N(CH_3)_2$ (**III**), оказавшиеся такими же активными местными анестетиками, как и **III** ($Ar = C_6H_5$) (см. ссылку выше). Для испытания синтезирующего действия получен также $C_6H_5CH(OCOCH{=}CHC_6H_5)CH_2CH_2N(CH_3)_2$ (**IV**) кипячением 1,5 часа 1,5 *г* $C_6H_5CH(OH)CH_2CH_2N(CH_3)_2$ (**V**) в 5 *мл* абс. C_6H_6 с 6,5 *г* $C_6H_5CH{=}CHCOCl$ в 8 *мл* C_6H_6; выход **IV** · HCl 1,05 *г*, т. пл. 176—176,5°; $C_6H_5C(C_2H_5)(OCOC_6H_4NO_2\text{-}n)CH_2CH_2N(CH_3)_2$ (**VI**) получен нагреванием 2 часа при 70—75° 4 *г* **II** с 10,9 *г* $n\text{-}NO_2C_6H_4COCl$ в 10 *мл* $CHCl_3$, выход **V** · HCl 3,6 *г*, т. пл. 157—158° (из абс. сп.). К 1,2 *г* **II** в 5 *мл* C_6H_6 и 0,1 *г* Mg добавляли (~ 0°) 2,5 *г* **Ia** в 5 *мл* C_6H_6; через 48 час. (~ 20°) отфильтровали 1,7 *г* HCl · **IIIa**, т. пл. 146—148° (из ацетона + эф.) (приведены хлоргидрат **III**, выход в *г* из 2 *г* **II**, т. пл. в °С (из ацетона), в скобках условия р-ции): **IIIб**, 0,62, 156—157, (нагревание ~ 100° 3 часа); **IIIв**, 0,8, 145—146 (+0,2 *г* Mg в 14 *мл* эф., нагревание ~ 100° 3 часа); **IIIг**, 2,63, 147—148 (нагревание ~ 100° 4 часа, стояние несколько дней при ~ 20°, растирание полученной массы с 50 *мл* абс. эф.); **IIIд**, ~ 1,2, 160—161 (в 25 *мл* смеси безводн. ацетона, C_6H_6 и эф.; 1 : 1 : 1, нагревание 1,5 часа и далее аналогично **IIIг**); **IIIе**, 1,93, 159—160 (в C_6H_6, нагревание 4 часа при 80—85° и далее как в **IIIг**). 6,3 *г* $C_6H_5COCH_2CH_2N(CH_3)_2 \cdot HCl$ в 60 *мл* абс. спирта гидрировали 2,5 часа над 1 *г* Ni; получено 2,34 *г* **V** · HCl, т. пл. 132—133° (из ацетона). **I** получены с выходом 80—90° действием $SOCl_2$ на $ArOCH_2COOH$ (**VII**). Из 5 *г* **VIIa** и 10 *г* $SOCl_2$ (4 часа при 60—80°) с последующей перегонкой в вакууме получено 4 *г* **Ia**, т. кип. 108—110°/6 *мм*. Показано, что введение *n*-CH_3- или *n*-CH_3O-группы в Ar у **III** уменьшает стойкость **IIIв** и **IIIг** к гидролизу. Испытанию не подвергались **IIIе** и **IIIa**, обладающие сильным раздражающим действием, а также **IIIд** вследствие нерастворимости в воде. Г. Крюкова

67482. Синтетические обезболивающие вещества. XXIII. Феноксиацетаты 1-фенил-2-метил-3-диалкиламинопропан-1-олов. Назаров И. Н., Черкасова Е. М., Чан Чон Хван, Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 1, 126—133

В продолжение прежних исследований (РЖХим, 1956, 71688) с целью выяснения влияния CH_3-группы в пропанольной цепи на физиологич. активность синтезированы соединения общей формулы

$$C_6H_5CR\begin{cases}OCOCH_2OC_6H_5\\CH(CH_3)CH_2R'\end{cases}$$

(всюду **а** $R' = N(CH_3)_2$ и **б** R' = N-пиперидил) действием $C_6H_5CR(OH)CH(CH_3)CH_2R'$ (**II**) на $C_6H_5OCH_2COCl$ (**III**). Для сравнения (см. пред. реф.) синтезированы $C_6H_5C(C_2H_5)(OR'')CH(R''')CH_2R'$ (**IV**). **II** получены по схеме: $C_6H_5COC_2H_5$ (**V**) + $R'H$ + CH_2O → → $C_6H_5COCH(CH_3)CH_2R'$ (**VI**); **VI** + RMgX → **II**. Восстановлением **VIб** получен **IIб** (R = H). К 1,9 *г* **IIa** (R = H) в 6 *мл* абс. C_6H_6 прибавили (0°) 3,4 *г* **III** в 4 *мл* C_6H_6; через 3 дня добавили абс. эфир и нагревали 30 мин.; получено 64,5% HCl · **Ia** (R = H), т. пл. 154—156° (из ацетона). Смесь 2,1 *г* **IIa** ($R = CH_3$), 4,35 *г* **III** и 0,1 *г* Mg в 6 *мл* C_6H_6 оставлена на 24 часа (~20°) и после указанной обработки получено 65,2% HCl · **Ia** ($R = CH_3$), т. пл. 160—161° (из ацетона). Аналогично получены другие HCl · **Ia** (приведены R, выход в % и т. пл. в °С (из ацетона): *н*-C_3H_7, 12,1; 153—155; *н*-C_4H_9, 54,7, 172,5—174. К 46,6 *г* **IIб** (R = H) в 30 *мл* абс. эфира добавили по каплям (0°) 5,25 *г* **III** и 5 капель H_2SO_4; через 2 дня кипятили 1 час, осадок

растирали при нагревании в безводн. ацетоне и после добавления к р-ру абс. эфира получали 58,5% HCl · **Iб** (R = H), т. пл. 136°—138° (из ацетона). Аналогично получены другие **Iб** · HCl (даны R, выход в %, т. пл. в °C (из ацетона или смеси ацетона с CHCl), в скобках условия р-ции): CH_3, 84,5, 161—163 (2 часа при 0° и 5 дней при ~ 20°); C_2H_5, 32, 162,5—163 (7 дней при ~20°); *н*-C_3H_7, 57, 176—176,5 (из $CHCl_3$ и эф.) (2 дня при ~20°); *н*-C_4H_9, 47,5, 163—165 (2 дня при ~ 20°); *изо*-C_5H_{11}, 54, 140—140,5 (3 дня при ~ 20°). Нагреванием 3 часа при 50—60° 3 *г* $C_6H_5C(C_2H_5)(OH)$-$CH_2CH_2NC_5H_{10}$ с 7,5 *г* *п*-$NO_2C_6H_4COCl$ в 20 *мл* $CHCl_3$ с последующей обработкой осадка абс. эфиром, получен HCl · **IVб** (R″ = *п*-$NO_2C_6H_4CO$, R‴ = H), выход 60,5%, т. пл. 169—170° (из сп.). Из 2,2 *г* **IIa** (R = C_2H_5), 3,5 *г* *о*-$CH_3C_6H_4OCH_2COCl$, 0,1 *г* Mg в 12 *мл* C_6H_6 получено 56% HCl · **IVa** (R″ = *о*-$CH_3C_6H_4CO$, R‴ = CH_3), т. пл. 157—158°. Аналогично из 3,32 *г* **IIa** (R = C_2H_5) и 3,3 *г* CH=CHCOCl в 13 *мл* C_6H_6 получено 30,6% HCl · **IVa** (R″ = CH=CHCO, R‴ = CH_3), т. пл. 182—183°. К эфир. р-ру CH_3MgJ (из 7,2 *г* Mg) при —12° добавляли 26,7 *г* HCl · **VIб**; на следующий день подкисляли разб. HCl и выделяли 77,5% **IIб** (R = CH_3), т. кип. 133—137°/1,5 *мм*; т. пл. 39—40°; хлоргидрат, т. пл. 200—202°. Аналогично получены другие **IIб** (приведены R, выход в %, т. пл. в °C и т. пл. хлоргидрата в °C (из ацетона): C_2H_5, 79,6, 64—65, 210—212; *н*-C_3H_7, 50, 58, 185—186; *н*-C_4H_9, 71,5, 41—42, 155—156; *изо*-C_5H_{11}, 81,5, — (т. кип. 158—162°/2 *мм*), 170. 16,05 *г* **VIб** · HCl (т. пл. 168—178°) в 100 *мл* абс. спирта гидрировали над 5%-ным Pd/$CaCO_3$ при встряхивании в присутствии 0,82 *г* 16 час. (за это время добавлено еще 1,6 *г* катализатора); получали 84% **IIб** (R = H), т. кип. 134—136°/2 *мм*, т. пл. 49—50,5°. 40,2 *г* **V**, 36 *г* $C_5H_{11}N$ · HCl, 16 *г* параформа (**VII**), 1 *мл* конц. HCl и 100 *мл* спирта нагревали при ~ 100° 8 час. (за это время добавлено еще 20 *г* **VII**); получено 73% HCl · **VIб**, т. пл. 168—170° (из ацетона-сп.; 5 : 1). Сильным анестезирующим действием, равным дикаину, обладают **Iб** (R = C_2H_5), **Ia** (R = CH_3 и *н*-C_4H_9) и **IVa** (R″ = *о*-$CH_3C_6H_4CO$, R‴ = CH_3). **Iб** (R = H и R = *н*-C_4H_9) и **IV** (R″ = *п*-$NO_2C_6H_4CO$, R‴ = = H) не испытаны вследствие нерастворимости в воде.

Г. Крюкова

67483. Синтетические обезболивающие вещества. XXIV. Сложные эфиры 1-фенил-2,2-диметил-3-диалкиламинопропан-1-олов. Назаров И. Н., Черкасова Е. М., Чан Чон Хван, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 452—460

С целью выяснения влияния дальнейшего разветвления в диалкиламинопропанольной цепи на физиологич. активность синтезированы $C_6H_5CR(OCOAr)C$-$(CH_3)_2CH_2NR'_2$ (**I**) (где всюду **а** R′ = CH_3 и **б** NR_2' = = N-пиперидил), исходя из $C_6H_5COCH(CH_3)_2$ (**II**), который по р-ции Манниха превращался в C_6H_5COC-$(CH_3)_2CH_2NR_2'$ (**III**); последние гидрировались над Ni в спирт. р-ре в соответствующие $C_6H_5CHOHC(CH_3)_2$-CH_2NR_2' (**IV**) или превращались в $C_6H_5CR(OH)C$-$(CH_3)_2CH_2NR'_2$ (**V**). Действием ArCOCl (**VI**) полученные **IV** и **V** переводили в соответствующие **I**. Установлено, что введение двух CH_3-групп в α,α-положение к C, связанному с OH-группой, положительно сказывается на фармакологич. свойствах, особенно в отношении устойчивости к стерилизации. Установлено, что все HCl · **I**, за исключением **Ia**, R = C_2H_5, Ar = = $C_6H_4NO_2$-*п* (**VII**), который не испытывался вследствие нерастворимости в воде, обладают высокой анестезирующей активностью. **Ia** (R = C_2H_5, Ar = = $C_6H_5OCH_2$) (**VIII**) по активности равен дикаину при гораздо меньшей токсичности, хорошо выдерживает стерилизацию в 0,5%-ном р-ре. По способности вызывать проводниковую (корешковую) анестезию он уступает дикаину; в 1- и 2%-ном р-ре не вызывает изменений в подкожной клетчатке. Близки по тем же показателям и другие HCl · **Ia** (R = CH_3), где Ar = = $C_6H_5OCH_2CH_2$ (**IX**), C_5H_5 (**X**), $C_6H_5CH=CH$ (**XI**) и $C_6H_5OCH_2$ (**XII**). 14,8 *г* **II**, 72 *г* 25%-ного водн. $NH(CH_3)_2$ и 35 *г* 30%-ного формалина нагревали (3 часа, ~ 100°), подкисляли HCl и промывали эфиром; водн. р-р насыщали содой и эфиром извлекали 3,1 *г* **IIIa**, т. кип. 95—98°/3 *мм*; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 138—140°. Аналогично из 44,4 *г* **II**, 36,4 *г* ХГ пиперидина, 12 *г* параформа в 300 *мл* диоксана и 0,5 *мл* HCl получено 27,6% **IIIб**, т. пл. 157—158° (из ацетона). Из **IIIa** получено 81% **IVa**, т. кип. 109—110°/3 *мм*; ХГ, т. пл. 174—175° (из ацетона и сп.); из **IIIб** — 99% **IVб**, т. пл. 74—75°; ХГ, т. пл. 223—224°. 15,5 *г* **IIIa** добавляли (0—5°) к р-ру CH_3MgJ, через 14 час. кипятили 2 часа; выход **Va**, R = CH_3, 71,5%, т. кип. 103—104°/2 *мм*; ХГ, т. пл. 85—86° (из ацетона). Аналогично получены другие **V** (даны в-во, R, выход в %, т. кип. в °C/*мм* и т. пл. в °C ХГ): **Va**, C_2H_5, 75, 118—119/3, 224—225; **Vб**, CH_3 (**XIII**) (при —10°), 53, 120—124/2, 195—196; **Vб**, C_2H_5 (**XIV**) (при —10°), 85, — (т. пл. 57—58°), 221—222. К 4,94 *г* **IVб** в 30 *мл* $CHCl_3$ и 0,1 *г* Mg добавляли (—10°) 5 *г* **VI**, Ar = $C_6H_5OCH_2$ (**XV**) в 30 *мл* $CHCl_3$; на следующий день отгоняли $CHCl_3$, остаток кипятили с эфиром, выход HCl · **Iб** (R = H, Ar = $C_6H_5OCH_2$) 59,2%, т. пл. 193—194° (из хлф.-ацетона). Нагреванием 2 часа при 50—60° 5,22 *г* **XIII**, R = CH_3, 0,1 *г* Mg, 5 *г* **XV** в 30 *мл* $CHCl_3$ получено 59,5% HCl · **Iб**, R = CH_3, Ar = C_6H_5-OCH_2, т. пл. 94—95° (из хлф.). 5,51 *г* **XIV**, 3,6 *г* **XV**, 0,1 *г* Mg в 50 *мл* $CHCl_3$ выдерживали 24 часа при 20° пускали HCl-газ, отгоняли $CHCl_3$ в вакууме, остаток растворяли в $CHCl_3$-ацетоне (1 : 1); к фильтрату добавляли эфир и сушили масло в вакууме 40—50 час.; получено 21,9% HCl · **Iб**, R = C_2H_5, Ar = $C_6H_5OCH_2$, т. пл. 135—138° (из ацетона). 4,95 *г* **IVб**, 4,22 *г* **VI**, Ar = C_6H_5, 0,1 *г* Mg в 50 *мл* $CHCl_3$ выдерживали 24 часа при ~ 20° и нагревали 1 час при 50—60°; выход HCl · **Iб**, R = H, Ar = C_6H_5 81,3%, т. пл. 193—195° (из хлф.-ацетона). 2,07 *г* **IVa**, 5 *мл* C_6H_6, 3,3 *г* **VI**, Ar = $C_6H_5CH = CH$, и 0,1 *г* Mg нагревали 1,5 часа при ~ 100° и получали 35,5% **Ia**, R = H, Ar = $C_6H_5CH=CH$, т. кип. 180°/2 *мм*, т. пл. 85—86°; ХГ, т. пл. 129—130° (из ацетона). К 2,07 *г* **IVa** в 5 *мл* абс. C_6H_6 при охлаждении добавляли 3,41 *г* **XV** в 5 *мл* C_6H_6; добавляли абс. эфир и кипятили 2 часа; получено 54% HCl · **Ia**, R = H, Ar = $C_6H_5OCH_2$, т. пл. 210—211° (из хлф.). Аналогично получен HCl · **Ia**, R = H, Ar = C_6H_5 (**XVI**); приведены в-во, выход в % и т. пл. в °C: **XVI**, 63, 201—202; **X**, 69, 202—205; **XI**, 62, 204—205; **XII** (12 час., 0°), 59, 117—118; HCl · **Ia**, R = CH_3, Ar = $C_6H_4NO_2$-*п*, 84, 205—206. 2,21 *г* **Va**, R = CH_3, 3,71 *г* **VI**, Ar = $C_6H_5OCH_2CH_2$ в 5 *мл* абс. C_6H_6 нагревали 2 часа при ~ 100°, промывали абс. эфиром, добавляли ацетон; выход **IX** 12,5%, т. пл. 174—175°. Аналогично получены HCl · **Ia** (данные те же): **VII**, 52,5, 176—177; **VIII**, 54,5, 148—149; HCl · **Ia**, R = C_2H_5, Ar = C_6H_5, 48, 168—169; HCl · **Ia**, R = C_2H_5, Ar = C_6H_5-CH=CH, 42,5, 186—186,5.

Г. Крюкова

67484. Кетооснования Манниха и продукты их восстановления и бромирования.Ноблс, Беркхолтер (Ketonic Mannich bases and the products of their reduction and bromination. Nobles W. Lewis, Burckhalter J. H.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1958, **47**, № 2, 77—81 (англ.)

Взаимодействием $RC_6H_4COCH_3$ или $RC_6H_4CH=CH$-$COCH_3$ с CH_2O и NHR′R″ в среде *изо*-$C_5H_{11}OH$ по Манниху синтезированы следующие $RC_6H_4COCH_2CH_2NR'R''$ (указаны R, R′, R″ (или NR′R″), выход в %, т. пл. хлоргидрата в °C): 4-Cl, CH_3, CH_3, 71, 176 (из *изо*-C_3H_7OH); 4-Cl, C_2H_5, C_2H_5, 60, 145 (из *изо*-C_3H_7OH); 4-Cl, пиперидил, 56, 190 (из сп.-ацетона); 4-Br, CH_3, CH_3, 52, 196 (из сп.); 4-Br, C_2H_5, C_2H_5, 40, 166 (бром-

гидрат, из сп.); 4-Br, пиперидил, 42, 188 (бромгидрат, из сп.); 4-Br, пирролидил, 69, 199 (из сп.-ацетона); 4-CH_3O, CH_3, CH_3, 75, 181 (из сп.); 4-CH_3O, пирролидил, 38, 184 (из сп.-ацетона); 4-CH_3O, H, $C_6H_5CH_2$, 29, 183 (из сп.); 3-CH_3O, CH_3, CH_3, 81, 168 (из сп.); 2-OH, CH_3, CH_3, 33, 156 (из сп.-ацетона); 3-OH, CH_3, CH_3, 50, 180 (из сп.); 4-OH, CH_3, CH_3, 56, 192 (из сп.); 4-C_6H_5, CH_3, CH_3, 69, 192 (из сп.); 4-NO_2, CH_3, CH_3, 72, 191 (из сп.); 4-NO_2, C_2H_5, C_2H_5, 66, 150 (из сп.-ацетона); 4-NO_2, пирролидил, 61, 185 (из сп.); 4-NO_2, пиперидил, 51, 200 (из сп.); 4-NO_2, C_3H_7, 26, 140 (из сп.); 4-NO_2, CH_2CH_2OH, CH_2CH_2OH, 19, 146 (из сп.); 4-NO_2, морфолил, 62, 218 (из сп.); 3-NO_2, CH_3, CH_3, 72, 205 (из сп.); 3-NO_2, C_2H_5, C_2H_5, —, 122 (из сп.); 3-NO_2, пирролидил, 63, 182 (из сп.); 3-NO_2, пиперидил, —, 180 (из сп.), и следующие $RC_6H_4CH{=}CHCOCH_2CH_2NR'R''$ (показатели те же): H, морфолил, 66, 178 (из сп.-ацетона); H, пирролидил, 42, 178 (из сп.-ацетона); 2,3-$(CH_3O)_2$, пирролидил, 65, 155 (из сп.-ацетона); 4-NO_2, пирролидил, 57, 196 (из сп.-ацетона). Аналогично получены хлоргидраты 2-(β-пирролидилпропионил)-тиофена, выход 48%, т. пл. 167—170° (из сп.-ацетона), и 2-(β-бензиламинопропионил)-тиофена, выход 25%, т. пл. 174—175° (из абс. сп.). К смеси 0,1 моля (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$, 0,025 моля $AlCl_3$ и 175 *мл* *изо*-C_3H_7OH прибавляют 0,05 моля хлоргидрата 5-диметиламино-1-(*n*-нитрофенил)-1-пентен-3-она, кипятят 15 мин., отгоняют ацетон (∼2 часа), кипятят ∼10 мин., упаривают в вакууме, остаток обрабатывают при т-ре ∼ 0° 200 *мл* 10%-ной HCl, прибавляют ∼375 *мл* воды, подщелачивают 40%-ным р-ром KOH до pH ∼ 12, извлекают эфиром и вытяжку, промытую насыщ. р-ром NaCl и высушенную Na_2SO_4, насыщают сухим HCl; получают хлоргидрат 5-диметиламино-1-(*n*-нитрофенил)-1-пентен-3-ола, выход 72%, т. пл. 180—181° (из сп.). Аналогично из указанных выше предельных кетооснований получают хлоргидраты следующих $RC_6H_4CHOHCH_2CH_2NR'R''$ [указаны R, R′, R″ (или NR′R″), выход в %, т. пл. в °C]: H, CH_3, CH_3 (I), 65, 134 (из сп.-ацетона); 4-NO_2, CH_3, CH_3, 65, 176 (из сп.-ацетона); 4-NO_2, C_2H_5, C_2H_5, 54, 140 (из сп.-ацетона); 4-NO_2, пирролидил, 61, 168 (из сп.-ацетона); 4-NO_2, пиперидил, 55, 177 (из сп.-ацетона); 4-NO_2, морфолил, 67, 185 (из сп.-ацетона); 3-NO_2, CH_3, CH_3, 42, 188 (из сп.-ацетона). I получен также при восстановлении $C_6H_5COCH_2CH_2N(CH_3)_2 \cdot HCl$ действием $NaBH_4$; выход 67%. При бромировании описанных выше кетооснований известным методом (Land A. H. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 125) получены бромгидраты следующих 4-$RC_6H_4COCHBrCH_2NR'R''$ (показатели те же): H, пиперидил, 85, 185 (из *изо*-C_3H_7OH); H, морфолил, 85, 181 (из сп.); Cl, CH_3 CH_3, 78, 191 (хлоргидрат, из *изо*-C_3H_7OH); Cl, пиперидил, 82, 175, (здесь и далее из сп.); Br, C_2H_5, C_2H_5, 80, 150; Br, пиперидил, 81, 168; CH_3O, CH_3, CH_3, 86, 169; CH_3O, пиперидил, 87, 145; NO_2, пиперидил, 84, 182. Некоторые из описанных соединений in vitro обладают биологич. активностью; in vivo препараты неактивны.

А. Травин

67485. К изучению некоторых α-алкилированных оснований ряда пропиофенона. Ханниг, Лёйшнер (Zur Kenntnis einiger α-alkylierter basischer Propiophenone. Hannig Egon, Leuschner Gerhard), Pharmaz. Zentralhalle, 1957, **96**, № 11, 570—573 (нем.)

По аналогии с фаликаином, который имеет структуру хлоргидрата 4-*н*-пропокси-β-пиперидинопропиофенона получены кетоны $R'OC_6H_4COCH_2R$-4 (I), ($R' = н$-C_4H_9) (Ia), которые р-цией Манниха (РМ) с пирролидином (II) превращены в β-аминокетоны *n*-*н*-$C_4H_9OC_6H_4COCH(R)CH_2NC_4H_8 \cdot HCl$ (**III**), возможно являющиеся локальанестетиками. При проведении РМ водн. CH_2O заменен пароформом (**IV**) и в качестве р-рителя введен диоксан, что повысило выход **III** на 10%. Взаимодействием $R'OC_6H_5$ с $ZnCl_2$ и RCH_2COCl синтезированы I (приведены R′, R, выход в %, т. пл. в °C, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. оксима и т. пл. семикарбазона в °C): *н*-C_4H_9, CH_3, 46, 28, 160/5, 79, 155; *н*-C_4H_9, C_2H_5, 57, 23, 175—177/7, 67, 157; *н*-C_4H_9, C_3H_7, 50, 20, 178/3, 55, 153; C_2H_5, C_5H_{11}-*н*, 23, 45, 179—182/7, 39,5, 156; *н*-C_3H_7, C_5H_{11}-*н*, 38, 39, 186—188/3, 51, 150; *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, 59, 35,5, 187—190/3, 45, 148. Кипятили 0,5 часа 0,1 моля хлоргидрата **II**, 3 *г* **IV** и 30 *мл* диоксана, прибавляя по каплям 0,1 моля **Ia**, добавляли 1,5 *г* **IV** и кипятили еще 2—3 часа. После многократной кристаллизации из бензола с эфиром выделены **III** (приведены R, выход в % и т. пл. °C): CH_3, 20, 124; C_2H_5, 25, 129—130; C_3H_7, 25, 157; C_4H_9, 23, 153.

А. Кост

67486. Родственные адреналину амины, содержащие атомы хлора у бензольного кольца. Дальбум, Мисиорню (Amines related to adrenaline containing nuclear chlorine. Dahlbom Richard, Misiorny Alfons), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 7, 1153—1156 (англ.)

Синтезированы 4-R-3-$R^1C_6H_3CR^2R^3CH_2R^4$ (**I**). Смесь 0,025 моля 4-R-3-$R^1C_6H_3COCH_2Cl$ и 0,065 моля R^4NH_2 в 25 *мл* толуола оставляют на ∼12 час. при т-ре ∼20°, фильтруют, экстрагируют 2 н. HCl, добавляют Na_2CO_3 до pH > 7, экстрагируют эфиром, добавляют эфирный р-р HCl и выделяют I ($R^2 + R^3 = O$) (**Ia**) в виде хлоргидрата (ХГ). 0,02 моля **Ia** в 100 *мл* эфира и 0,015 моля $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира перемешивают 15 мин., добавляют 2 *мл* 5 н. NaOH, из эфирного р-ра получают I, $R^2 = H$, $R^3 = OH$ (**Iб**). Приведены R^1, R^4, выход ХГ **Ia** в %, т. пл. ХГ **Ia** в °C, в скобках указан р-ритель (при R = Cl): H, N-пиперидил, 85 [основание, т. пл. 52—53° (из петр. эф.)], 222—223 (сп.); Cl, N-пиперидил, 70, 249—251 (сп.-петр. эф.); H, NHC_2H_5, 41, 246—248 (разл.; из сп.), H, N-(N′-метилпиперазил), 55, 248—249 (разл.; из сп.-воды); Cl, N (N′-метилпиперазил), 69, 252—254 (разл.; из сп.); H, N-(N′-этилпиперазил), 56, 266—268 (разл.; из сп.-воды); H, N-(N′-карбэтоксипиперазил), 87, 196—197 (разл.; из сп.-эф.); Cl, N-(N′-карбэтоксипиперазил), 67 (основание (**II**), т. пл. 108—109° (из CH_3OH)), 212—214 (разл.; из сп.-эф.). **Ia** (при R = OH): Cl, N-пиперидил, 87, 268—270 (разл.; из сп.-эф.). Приведены R^1, R^2, выход в % **Iб** и т. пл. в °C в скобках указан р-ритель (при R = Cl): H, N-пиперидил (**III**), 71, 68,5—70 (сп.-вода); Cl, N-пиперидил (**IV**), 72, 89—90 (CH_3OH); H, NHC_2H_5, 37, 87—88 (т. кип. 190/0,8 *мм*); H, N-(N′-метилпиперазил), 55, 85—85,5 (CH_3OH-вода) [ХГ, т. пл. 236—237° (разл.; из сп.)]; Cl, N-(N′-метилпиперазил), 49, 121—122 (сп.-вода). **II, III и IV** оказались слабыми антагонистами адреналина и норадреналина.

М. Самойлов

67487. Бромирование этил-β-ариламинометиленоцианоацетатов, -ацетоацетатов и -малонатов. Упадхьяя, Десаи (Bromination of ethyl β-arylaminomethylene-cyanoacetates, -acetoacetates and -malonates. Upadhyaya H. D., Desai C. M.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 11, 817—820 (англ.)

Изучено бромирование $ArNHCH_2CH(R)COOC_2H_5$ (I) (где всюду **а** R = CN, **б** R = $COCH_3$, **в** R = $COOC_2H_5$) в $CHCl_3$ и CH_3COOH (**II**) при различных соотношениях. Бромирование **Ia** ($Ar = C_6H_5$) (**III**) эквивалентным кол-вом брома приводит к получению **Ia** ($Ar = n$-BrC_6H_4) (**IV**); при действии 2—3 молей брома в большом кол-ве р-рителя образуется $ArNHCHBrCBr(R)COOC_2H_5$ (**Va**) ($Ar = n$-BrC_6H_4) (**VI**), а бромирование избытком брома в миним. объеме р-рителя приводит к получению **Va** ($Ar = 2,4$-$Br_2C_6H_3$) (**VII**). При длительном стоянии реакционной смеси происходит расщепление и выделяется *симм*-$Br_3C_6H_2NH_2 \cdot HBr$ (**VIII**), т. пл. 196° (разл.). Неудачны были попытки получить *симм*-$Br_3C_6H_2NHCHBrCBr(CN)COOC_2H_5$ или соответствующий продукт, не содержащий брома в бо-

ковой цепи. Бромирование **Iб** (Ar = C_6H_5) **и Iв** (Ar = C_6H_5) эквимолярным кол-вом брома в $CHCl_3$ приводит к разложению продукта и образованию собственного *п*-$BrC_6H_4NH_2 \cdot HBr$, т. пл. 206° (разл.), и **VIII** (ср. РЖХим, 1955, 45861). Бромированием **Iб** (Ar = C_6H_5) эквивалентным кол-вом брома (1 час) в **II** получено небольшое кол-во **Vб** (Ar = 2,4-$Br_2C_6H_3$) (**IX**), т. пл. 94—96° (разл.). При стоянии постепенно, а при обработке водой быстро, отщепляется бром в боковой цепи **VI, VII, IX** и **Vб** (Ar = 3-NO_2-(?)-BrC_6H_3) (**X**) и образуются соответственно (приведены в-во и т. пл. в °C): **IV**, 151; **Iа** (Ar = 2,4-$Br_2C_6H_3$), 199 (разл.); **Iб** (Ar = 2,4-$Br_2C_6H_3$), 160; **Iб** (Ar = 3-NO_2-(?)-BrC_6H_3), 143. Устойчивость бромпроизводных **Iа > Iб > Iв.** Бромированием 0,01 моля **Iб** (Ar = *м*-$NO_2C_6H_4$) 0,04 моля Br_2 (~12 час.) получен **X,** т. пл. 97—101° (разл.). Из **Iв** (Ar = *м*-$NO_2C_6H_4$) (0,02 моля) при действии 0,06 моля Br_2 в лед. **II** (100 *мл*) получен только 3-NO_2-6-BrC_6H_3-$NH_2 \cdot HBr$, т. пл. 244° (разл.). Р-р Br_2 в $CHCl_3$ или лед. **II** постепенно добавляют в эфирный р-р **I,** через несколько часов (~20°) фильтруют **V,** выходы 30—34%. Строение полученных продуктов доказано по т-ре плавления смешанной пробы с известными образцами. Приведены кол-ва молей Br_2 (на 0,015 моля **III** в 100 *мл* р-рителя), время в часах, полученный продукт и т. пл. в °C: 0,015, 72, **IV,** 151; 0,03, ~12, **VI,** 116—118 (разл.); 0,074 (на 0,0185 моля **III** в 250 *мл* $CHCl_3$ или 350 *мл* **II**), ~12, **VII,** 106—109 (разл.). Г. Крюкова

67488. **Амидины некоторых замещенных трифенилэтиленов. Аллен, Шуман, Дей, Ван-Кампен** (Amidines of certain substituted triphenylethylenes. Allen Robert E., Schumann Edward L., Day William C., Van Campen M. G., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80,** № 3, 591—598 (англ.)

При поисках физиологически активных препаратов синтезированы бромзамещ. (БЗ), цианзамещ. (ЦЗ), иминоэфиры (ИЭ) и амидины (АМ) общих ф-л: $RC_6H_4C(C_6H_4R')=CHC_6H_4R''$ (**I**), $RC_6H_4CH(C_6H_4R')CH_2$-C_6H_4R'' (**II**) и 2-R′-7-R″-9-(4-RC_6H_4CH=Ar (Ar — флуоренилиден-9) (**III**), где один, два или все три R = Br, CN, ИГ [здесь и далее ИГ — группа $C(=NH \cdot HCl)OC_2H_5$] или АГ [всюду АГ — группа $C(NH_2)=NH$] соответственно, а также подобные же производные трифенилэтилена, замещ. при C=C-связи, общей ф-лы 4-RC_6H_4-$C(C_6H_4R'$-4$)=C(R''')C_6H_4R''$-4 (**IV**), где R‴ = Cl, Br или CN. БЗ **I** синтезируют взаимодействием $RC_6H_4COC_6H_4R'$ (**V**) и соответствующего $R''C_6H_4CH_2MgX$ (**VI**) с последующей дегидратацией образующегося карбинола. ЦЗ **I** синтезируют действием CuCN (**VII**) на БЗ **I** в хинолине (**VIII**). В случае **I,** R = R′ = 4-Cl, R″ = 4-Br (**Iа**), р-ция с образованием **I**, R = R′ = 4-Cl, R″ = 4-CN (**Iб**), однозначно идет только при эквимолярных кол-вах реагентов; при избытке **VII** происходит также замена части Cl-атомов на CN-группу. При превращении ЦЗ в хлоргидрат (ХГ) ИЭ повышение мол. отношения спирт. HCl к ЦЗ от обычного 2 или 3 : 1 до 10 : 1 в отдельных случаях повышает выход ХГ ИЭ от ~40% до ~100%. **I, R = R′ = 4-CH_3O,** R″ = 2-CN (**Iв**), а также **IV,** R = R′ = R″ = 4-CH_3O, R‴ = 4-CN, или **IV,** R = R′ = R‴ = CN, R″ = CH_3O (**IVа**), не реагирует со спирт. HCl. **Iв при действии** $(C_2H_5)_2NMgBr$ превращается в I, R = R′ = 4- CH_3O, R″ = 2-C(=NH)-$N(C_2H_5)_2$ (**Iг**). ХГ ИЭ реагирует с NH_3, превращаясь в ХГ АМ с хорошим выходом. Некоторые **I** разделены на *цис-* и *транс*-изомеры в виде ЦЗ. Гидрирование БЗ **I** до БЗ **II** останавливают при поглощении теоретич. кол-ва H_2; дальнейшее гидрирование ведет к замене Br на H. **V** получают р-цией Фриделя — Крафтса в CS_2 (метод 1) или в избытке C_6H_6 или его замещ. (метод 2). Для **V** приводятся R, R′, метод, выход в %, т. пл. в °C: 3-Br, H, 2, 83, 76—77; 3-Br, 4-CH_3O, 1, 85, 80—81 (из CH_3OH); 4-Br, 4-CH_3O, 1, 87, 158—159; 4-Cl, 4-CH_3O, 2, 81, 128—129; 4-Br, 4-Br (**Vа**), —, 35, 177—178; 4-Cl, 4-CH_3, 2, 86, 129—130. К горячему р-ру 0,37 моля **V,** R = R′ = 4-CH_3O, в 800 *мл* C_6H_6 за 20 мин. прибавляют р-р 0,428 моля **VI,** R″ = Br, X = Br, в эфире, через ~12 час. прибавляют 500 *мл* 10%-ной HCl, остаток после удаления р-рителя 4 часа размешивают с 400 *мл* 85%-ной H_3PO_4 при т-ре ~ 100°, разбавляют водой, извлекают $CHCl_3$, выделяют **I,** R = R′ = 4-CH_3O, R″ = 4-Br, выход 78%, т. кип. 245—250°/0,5 *мм,* т. пл. 113—114° (метод А). 0,59 моля **VI,** R″ = CH_3O, X = Cl, в эфире прибавляют за 30 мин. к 0,42 моля **Vа** в 400 *мл* C_6H_6 при т-ре 100°, кипятят 2 часа, далее как в методе А (метод Б), получают **I,** R = R′ = 4-Br, R″ = 4-CH_3O (**Iд**), выход 57%, т. пл. 97—98° (из CH_3OH + ацетон, 2 : 1). Аналогично получают **I** (даны R, R′, R″ или шифр в-ва, метод, выход в %, т. кип. в °C/*мм* и (или) т. пл. в °C): 3-Br, H, H, А, 99, 170/0,5; 4-CH_3O, 4-CH_3O, 3-Br (**Iе**), А, 72, 228—230/0,4; 4-CH_3O, 4-CH_3O, 2-Br, А, 68, 122—123 (из сп. + хлф.); 4-Br, 4-CH_3O, 4-CH_3O, Б, 70, 100—102 (из CH_3OH + $CH_3COC_2H_5$); 3-Br, 4-CH_3O, 4-CH_3O, Б, 38, 220—224/0,5, 101—102 (из лигр. + эф.); 4-CH_3, 4-CH_3, 4-Br, А, 74, 209—215/0,5, 102—103 (из сп.); **Iа,** А, 58, 121—122 (из ацетона); 2-Cl, 4-Cl, 4-Br, А, 60, 225—230/0,5; 4-Br, H, 4-Cl, А, 85, 214/0,5; 4-CH_3O, 4-Cl, 4-Br, А, 49, 233/0,3; 4-CH_3, 4-Cl, 4-Br, А, 79, 213/0,2, 91—93; 4-$N(CH_3)_2$, 4-$N(CH_3)_2$, 4-Br, А, 40, 161—162 (из CH_3OH-ацетона); 4-Br, 4-Br, H, Б, 76, 136—137 (из ацетона); 4-Br, 4-CH_3O, 4-Br, А, 44, 113—115 [из сп.; низкоплавящийся геометрич. изомер (НГИ)]; 4-Br, 4-CH_3O, 4-Br, А, 29, 120—121 [из CH_3OH + $CH_3COC_2H_5$; высокоплавящийся геометрич. изомер (ВГИ)]; 4-Br, 4-Br, 4-Br, А, 40, 255—265/0,3, 104—105 (из сп.). 0,1 моля **Iе** гидрируют над 0,6 *г* PtO_2 в 100 *мл* спирта и 100 *мл* этилацетата (3 *атм,* 65°, 75 мин.), получают **II,** R = R′ = 4-CH_3O, R″ = 3-Br, выход 100%. Аналогично синтезируют **II,** R = 4-Br, R′ = H, R″ = 4-Cl, выход 100%. 0,154 моля флуорена и 0,45 моля CH_3ONa в 300 *мл* спирта размешивают 15 мин., прибавляют 0,154 моля 4-BrC_6H_4CHO (**IX**) в 200 *мл* спирта, оставляют при т-ре ~20° на 24 часа, прибавлением избытка 5%-ной HCl осаждают 72% **III,** R = 4-Br, R′ = R″ = H, т. пл. 147—148°. Аналогично из 2,7-дихлорфлуорена и **IX** получают **III,** R = Br, R′ = R″ = Cl, выход 81%, т. пл. 218° (из толуола), а из 2-бромфлуорена и 4-$CH_3OC_6H_4CHO$ получают **III,** R = CH_3O, R′ = Br, R″ = H, выход 52%, т. пл. 92—94° (из *изо*-C_3H_7OH-этилацетата). К 0,24 моля **Iд** в 250 *мл* CCl_4 за 3 часа прибавляют 0,24 моля Br_2 в 100 *мл* CCl_4 при освещении УФ-светом, удаляют р-ритель, остаток растворяют в горячем CH_3OH, прибавлением $CHCl_3$ выделяют 77% **IV,** R = R′ = R‴ = Br, R″ = CH_3O (**IVб**), т. пл. 142—143° (из сп.-хлф.). 0,51 моля **Iд,** 1,53 моля CuCN и 1 *л* 90%-ного **VIII** кипятят 2,5 часа, выливают в 1,5 *л* конц. HCl при сильном охлаждении, извлекают $CHCl_3$ (5 × 200 *мл*), экстракт промывают конц. HCl, выпаривают до 300 *мл,* разбавляют 1 *л* горячего CH_3OH, получают **I,** R = R′ = 4-CN, R″ = 4-CH_3O (**Iж**), выход 88%, т. пл. 151—152° (из сп.-хлф.). Аналогично получают ЦЗ **I.** Даются R, R′, R″ или шифр в-ва, выход в %, т. пл. в °C (р-ритель): 3-CN, H, H, 23, 135—137 (сп.; НГИ); 3-CN, H, H, 26, 168—169 (сп.-хлф.; ВГИ); 4-CH_3O, 4-CH_3O, 4-CN (**Iз**), 79, 113 (CH_3OH), 4-CH_3O, 4-CH_3O, 3-CN, 77, 96—97 (CH_3OH); **Iв,** 92, 127—128 (CH_3OH-хлф.); 4-CN, 4-CH_3O, 4-CH_3O (**Iи**), 53, 122—123 (CH_3O); 3-CN, 4-CH_3O, 4-CH_3O, 37, 113—114 (CH_3OH); 4-CH_3, 4-CH_3, 4-CN, 88, 127—128 (сп.); **Iб,** 55, 117—118 (CH_3OH); 2-Cl, 4-Cl, 4-CN, —, — (неочищ.); 4-CN, H, 4-Cl, 26, 171—172 (сп.-хлф.; ВГИ; НГИ получен неочищ., т. пл. 124—130°; выход смеси *цис-* и *транс*-изомеров 77%); 4-CH_3O, 4-Cl, 4-CN, 52, 122—128 (CH_3OH); 4-CH_3, 4-Cl, 4-CN, 77, 118—123 (сп.); 4-$N(CH_3)_2$, 4-$N(CH_3)_2$, 4-CN, 53, 156—157; 4-CN, 4-CN, H, 63, 168—170 (сп.); 4-CN,

4-CH_3O, 4-CN, 43, 90—93 (CH_3OH; НГИ); 4-CN, 4-CH_3O, 4-CN, 41, 134—136 (CH_3OH; ВГИ); 4-CN, 4-CN, 4-CN, 97, 232 (CH_3OH-хлф.). Цианированием **IVб** получают **IVa**, выход 28%, т. пл. 164° (из CH_3OH + этилацетат). Бромированием **Iа** аналогично получению **IVб** синтезируют **IV**, R = R′ = CH_3O, R″ = CN, R‴ = Br (**IVв**), выход 88%, т. пл. 135—136° (из CH_3OH). Аналогичным хлорированием **Iи** получают **IV**, R = CN, R′ = R″ = = CH_3O, R‴ = Cl (**IVг**), выход 45%, т. пл. 152—153° (из сп.). Для ЦЗ **II** приведены R, R′, R″, выход в %, т. пл. в °C: 4-CN, H, 4-Cl, 15, 150—158 (CH_3OH-хлф.); 4-CH_3O, 4-CH_3O, 3-CN, 82, — (т. кип. 232—234°/0,4 *мм*). Для ЦЗ **III** приводятся те же показатели: CN, H, H, 68, 151—152 (сп.-хлф.); CN, Cl, Cl, —, 190—215 (неочищ.); CH_3O, CN, H, 24, 139—140 (сп.-хлф.; НГИ); CH_3O, CN, H, 31, 206—207 (бзл.; ВГИ). 0,114 моля **Iз** в 1,03 моля абс. спирта и 250 *мл* C_6H_6 при 0° насыщают HCl-газом, оставляют при т-ре ~20° на 3 дня, выделяют ИЭ **I**, R = R′ = 4-CH_3O, R″ = 4-ИГ (**Iк**), выход 90%, т. пл. 131° (разл.) (метод В). 0,234 моля **Iж** в 1 *л* C_6H_6 и 48 *мл* абс. спирта охлаждают, насыщают HCl-газом при 6°, через 6 дней (~20°) выделяется 99% ИЭ **I**, R = R′ = 4-ИГ, R″ = 4-CH_3O (**Iл**), т. пл. 148 (разл.) (метод Г). Аналогично получают ИЭ **I** [приводятся R, R′, R″, выход в %, т. пл. в °C (разл.)]: (по методу В) 3-ИГ, H, H, 43, 142 (ВГИ); 3-ИГ, H, H, 81, 117 (НГИ); 4-CH_3O, 4-CH_3O, 3-ИГ, 80, 140; 4-ИГ, 4-CH_3O, 4-CH_3O, 90, 120; 3-ИГ, 4-CH_3O, 4-CH_3O, 46, 119; 4-CH_3, 4-CH_3, 4-ИГ, 90, 148; 4-Cl, 4-Cl, 4-ИГ, 94, 129; 2-Cl, 4-Cl, 4-ИГ, —, —; 4-ИГ, H, 4-Cl, 87, 174 (ИЭ, получаемый из неочищ. НГИ ЦЗ имеет т. разл. 161°); 4-CH_3O, 4-Cl, 4-ИГ, 72, 117; 4-CH_3, 4-Cl, 4-ИГ, 86, 127; 4-$N(CH_3)_2$, 4-$N(CH_3)_2$, 4-ИГ, 100, 160; (по методу Г) 4-ИГ, 4-ИГ, H, 88, 139, 4-ИГ, 4-CH_3O, 4-ИГ, 85, 137 (ВГИ); 4-ИГ, 4-CH_3O, 4-ИГ, 88, 131 (НГИ); 4-ИГ, 4-ИГ, 4-ИГ, 100, 1000. Аналогично получают ИЭ **IV** [приводятся R, R′, R″, R‴, исходное в-во, выход в %, т. пл. в °C (разл.)]: ИГ, ИГ, CH_3O, CN (**IVд**), **IVa**, 92, —; CH_3O, CH_3O, ИГ, Br (**IVe**), **IVв**, 99, 144; ИГ, CH_3O, CH_3O, Cl (**IVж**), **IVг**, 94, 167. Для ИЭ **II** даются R, R′, R″, выход в %, т. пл, в °C (разл.): 4-ИГ, H, 4-Cl, 84, 166; 4-CH_3O, 4-CH_3O, 3-ИГ, 59, 127. Для ИЭ **III** приводятся те же показатели: ИГ, H, H, 94, 263; CH_3O, ИГ, H, 99, 140 (ВГИ); CH_3O, ИГ, H, 100, 133 (НГИ). К 0,16 моля **Iк** в 150 *мл* спирта прибавляют избыток жидкого NH_3, кипятят 2 часа, упаривают до небольшого объема, прибавлением эфира осаждают **I**, R = R′ = 4-CH_3O, R″ = АГ (**Iм**), в виде ХГ, выход 96%, т. пл. 252° (разл.) (метод Д). К р-ру 0,06 моля *г-атома* Mg в 200 *мл* эфира прибавляют 0,055 моля $(C_2H_5)_2NH$ в 30 *мл* эфира, кипятят 1 час, за 50 мин. прибавляют 0,04 моля **Iв** в 100 *мл* C_6H_6 и 100 *мл* эфира, кипятят 6 час., прибавляют 500 *мл* 10%-ного NaOH, из органич. слоя выделяют ХГ **Iг**, выход 61%, т. пл. 221—222° (метод Е). 0,059 моля **Iз** в 175 *мл* CH_3OH и р-р 0,12 моля $NH_2OH \cdot HCl$ и 0,12 моля KOH в CH_3OH, кипятят 5 час., по охлаждении выделяется 76% **I**, R = R′ = 4-CH_3O, R″ = 4-C(=NOH)NH_2 (**Iн**), т. пл. 200° (разл.); ХГ, т. пл. 184—185° (разл.). 0,025 моля ХГ **Iм** и 7,5 *г* $C_2H_5NH_2$ в 50 *мл* спирта кипятят 6 час., удаляют избыток амина и р-ритель, получают ХГ **I**, R = R′ = CH_3O, R″ = 4-C(=NC_2H_5)NH_2, выход 79%, т. пл. 247—248° (из сп.) (метод Ж). 0,054 моля **Iк** и 0,055 моля $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2NH_2$ в 50 *мл* спирта оставляют при т-ре ~20° на ~12 час., кипятят 15 мин., удаляют р-ритель, растворяют в $CHCl_3$, промывают 10%-ным NaOH и водой, из высушенного р-ра спирт. HCl осаждают ХГ **I**, R = R′ = 4-CH_3O, R″ = = 4-C(=NH)$NHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, выход 54%, т. пл. 239° (разл.; из *изо*-C_3H_7OH + этилацетат) (метод З). 0,002 моля **Iл** в 60 *мл* $CHCl_3$ при 0° встряхивают с 16 *мл* 10%-ного NaOH, высушивают, выпаривают досуха, прибавляют 0,1 моля $C_2H_5NH_2$, нагревают в бомбе 6 час. при 65°, время от времени встряхивая, удаляют избыток амина, растворяют в спирте, спирт. HCl выделяют 63% ХГ **I**, R = R′ = 4-C(=NC_2H_5)NHC_2H_5, R″ = 4-CH_3O, т. пл. 210° (разл.). 22,6 ммоля **Iк** и 56 ммоля $NH_2CH_2CH_2NH_2$ (**X**) в 25 *мл* спирта кипятят 3 часа, удаляют р-ритель, остаток промывают водой, растворяют в CH_3OH, подкисляют спирт. HCl, прибавлением $CH_3COC_2H_5$ выделяют 63% ХГ **I**, R = R′ = = 4-CH_3O, R″ = 4-имидазолинил-2, т. пл. 261—262° (метод И). Свободное основание (ОЕ), полученное из 0,035 моля **Iк** аналогично описанному выше для **Iл**, и 0,035 моля $NH_2(CH_2)_3NH_2$ в 50 *мл* спирта кипятят 1 день, спирт. HCl выделяют ХГ **I**, R = R′ = 4-CH_3O, R″ = 4-(1,4,5,6-тетрагидропиримидил-2), выход 87%, т. пл. 238—240°. 0,02 моля **Iл** и 0,1 моля **X** в 25 *мл* спирта кипятят 1 день, разбавляют водой, осадок переводят в ХГ **I**, R = R′ = 4-имидазолинил-2, R″ = = 4-CH_3O (**Iо**), выход 91%, т. пл. 255° (разл.; из *изо*-C_3H_7OH). Кипячением ОЕ **I**, R = R′ = 4-АГ, R″ = = 4-CH_3O, с 2 *экв* **X** в спирте 6 час. также получают **Iо**. 0,045 моля ХГ **I**, R = R′ = 4АГ, R″ = 4-CH_3O (**Iп**), 0,11 моля $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ и 18 *мл* 25%-ного NaOH в 60 *мл* спирта кипятят 4 часа, разбавляют водой, осадок переводят в ХГ **I**, R = R′ = 4-(6-окси-4-метилпиримидил-2), R″ = 4-CH_3O, который при стоянии теряет HCl; ОЕ, выход 60%, т. пл. 310° (разл.) (метод К). 0,033 моля ОЕ **Iн** и 0,068 моля $(CH_3CO)_2O$ нагревают 30 мин. при 130°, растворяют в $CHCl_3$, промывают р-ром $NaHCO_3$, выделяют 71% ОЕ **I**, R = R′ = 4-CH_3O, R″ = 4-(5-метил-1,2,4-оксадиазолил-3), т. пл. 114—115°. 0,02 моля **Iм** и 0,1 моля ХГ пиридина нагревают 6 час. при 190—200°, разбавляют водой, извлекают $CHCl_3$, отбрасывают органич. слой, остаток извлекают *изо*-$C_5H_{11}OH$, из экстракта выделяют ХГ, **I**, R = R′ = = OH, R″ = 4-АГ, выход 95%, т. пл. 232° (разл.). Для АМ **I** приводятся R, R′, R″, метод, выход в %, т. пл. ХГ в °C: 3-АГ, H, H, Д, 84, 238—239 (ВГИ); 3-АГ, H, H, Д, 89, 234 (разл.; НГИ); 4-CH_3O, 4-CH_3O, 3-АГ, Д, 75, 232—233 (из сп.); 4-АГ, 4-CH_3O, 4-CH_3O, Д, 87, 226 (разл.); 3-АГ, 4-CH_3O, 4-CH_3O, Д, 53, 208 (разл.; из сп.); 4-CH_3, 4-CH_3, 4-АГ, Д, 88, 314 (из сп. + этилацетат); 4-Cl, 4-Cl, 4-АГ, Д, 96, 306—307 (из CH_3OH + этилацетат); 2-Cl, 4-Cl, 4-АГ, Д, —, 315; 4-АГ, H, 4-Cl, Д, 100 (ВГИ) и 95 (НГИ), 290 (ВГИ) и 245 (НГИ); 4-CH_3O, 4-Cl, 4-АГ, Д, 39, 277—279 (из хлф. + этилацетат); 4-CH_3, 4-Cl, 4-АГ, А, 76, 305—306 (из хлф.+ этилацетат); 4-$N(CH_3)_2$, 4-$N(CH_3)_2$, 4-АГ, Д, 92, 173 (разл.; из хлф.+ этилацетат); 4-CH_3O, 4-CH_3O, 4-C(=NH)-$NHCH(CH_3)C_3H_6N(C_2H_5)_2$, З, 77, 140 (разл.); 4-$CH_3$, 4-$CH_3$, 4-C(=NH)$NHNHCOC_6H_3OH$-2-$OCH_3$-5, Ж, 63, 220 (разл.; из сп.); 4-АГ, 4-АГ, H, Д, 65, 238 (разл.; из сп.); 4-АГ, 4-АГ, 4-CH_3O, Д, 93, 235 (разл.; из сп.); 4-АГ, 4-CH_3O, 4-АГ, Д, 69, 210 [разл.; ВГИ; НГИ, т. пл. 196° (разл.)]; 4-АГ, 4-АГ, 4-АГ, Д, 59, 275 (разл.; из сп.); 4-C(=NCH_3)NH_2, 4-C(=NCH_3)NH_2, 4-CH_3O, Ж, 74, 279 (разл.; из CH_3OH + этилацетат); 4-C(=NH)$N(C_2H_5)_2$ 4-C(=NH)$N(C_2H_5)_2$, 4-CH_3O, Е, 94, 215 (ди-ХГ; ОЕ, т. пл. 128—129°); 4-C(=NH)NC_5H_{10}, H, 4-Cl, Д, 76, 225; 4-CH_3O, 4-CH_3O, 4-C(=NH)NC_5H_{10}, Д, 80, 245 (из воды); 4-$N(CH_3)_2$, 4-$N(CH_3)_2$, 4-C(=NH)NC_5H_{10}, Д, 64, 152 (разл.); 4-CH_3, 4-CH_3, 4-имидазолинил-2, И, 50, 268—269 (из сп.-этилацетата); 4-Cl, 4-Cl, 4-имидазолинил-2, И, 49, 282; 4-CH_3O, 4-CH_3O, 4-(6-окси-4-метилпиримидил-2), К, 58, 218—219. Для АМ **IV** приводятся R, R′, R″, R‴, исходное в-во, метод, выход в %, т. пл. в °C: 4-АГ, 4-АГ, 4-CH_3O, CN, **IVд**, Д, 81, 245 (разл.; из сп.); 4-CH_3O, 4-CH_3O, 4-АГ, Br, **IVe**, Д, 93, 236—237 (из хлф.-этилацетата); 4-АГ, 4-CH_3O, 4-CH_3O, Cl, **IVж**, Д, 93, 135. Для АМ **II** даются R, R′, R″, метод, выход в %, т. пл. в °C: 4-АГ, H, 4-Cl, Д, 77, 274; 4-C(=NH)NC_5H_{10}, H, 4-Cl, Д, 73, 258; 4-CH_3O, 4-CH_3O, 3-АГ, Д, 90, 200 (разл.). Для АМ **III** приведены те же показатели: АГ,

Н, Н, Д, 75, 308 (из CH_3OH-*изо*-C_3H_7OH); CH_3O, АГ, Н, Д, 87, 130 (разл.; из *изо*-C_3H_7OH-этилацетата); АГ, Cl, Cl, Д, —, 315 (из CH_3OH + этилацетат); $C(=NH)NHC_2H_4N(C_2H_5)_2$, Н, Н, Ж, 82, 297 (разл.; из CH_3OH-*изо*-C_3H_7OH). Многие из синтезированных АМ обладают противовоспалительным и противогрибковым действием. В. Скородумов

67489. **Галоидарилирование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. VII. Реакции с акролеином и кротоновым альдегидом.** **Домбровский А. В., Юркевич А. М., Терентьев А. П.**, Ж. общей химии, 1957, **27**, № 11, 3047—3050

Акролеин (I) реагирует при pH 5—6 в присутствии $CuCl_2$ с $C_6H_5N_2X$ (где X = Cl, Br), присоединяя C_6H_5 и X по этиленовой связи, причем образуются α-хлор-(IIа) и α-бром-(IIб)-β-фенилпропионовые альдегиды; строение IIа,б подтверждено окислением $KMnO_4$ в α-галоид-β-фенилпропионовые к-ты, из которых действием 10%-ного р-ра KOH получена коричная к-та; диэтилацеталь (ДА) IIа действием C_2H_5ONa в спирте превращен в ДА коричного альдегида (далее всюду указаны выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$ и d_4^{20}), 65, 119—120,5, 1,5093, 1,007. При р-ции $CH_3CH=CHCHO$ с $C_6H_5N_2Cl$ образуется $C_6H_5CH(CH_3)CHClCHO$, 40,5, 93—95/2, 1,5470, 1,108, ДА, 59,5, 125—128,5/6, 1,5028, 1,058, содержащий примесь $C_6H_5C(CH_3)=CHCOOH$ и окисляющийся $KMnO_4$ в $C_6H_6(CH_3)=CHCHO$. К смеси 10 *г* $CuCl_2$, 4 *г* CaO, 22,5 *г* I и 0,2 *л* ацетона постепенно при 0—2° приливают 0,4 *мл* $C_6H_5N_2Cl$ (Br) в 350 *мл* воды и извлекают эфиром **IIа**, 52,8, 104—106/12, 1,5473, 1,176, ДА, 67, 123—125/5, 1,5010, 1,064, или **IIб**, 21,5, 104—105/7, 1,5673, 1,425. Сообщение VI, см. РЖХим, 1958, 59876. Л. Щукина

67490. **Галоидарилирование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. VIII. Хлорарилирование фенил-, винил-, и изопропенилацетилена.** **Домбровский А. В.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 11, 3050—3054

Проведено хлорарилирование фенил-, винил- и изопропенилацетиленов (**Iа—в**) хлористыми арилдиазониями, причем из **Iа** получены α-хлорстильбен (**II**), выход 46,5%, т. кип. 128—135°/2 *мм*, и 1-хлор-1-фенил-2-(*n*-нитрофенил)-этен (**III**), т. пл. 104° (из сп.); из **Iб** получены (далее в скобках всюду указаны выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$ и d_4^{20}): 1-фенил-(**IV**) (46, 105/3, 1,5641, 1,0788), 1-(*n*-хлорфенил)-(**V**) (23, 107/2, 1,5737, 1,2056) и 1-(*n*-метоксифенил)-(**VI**) (20, 118—119/2, 1,5675, 1,1263)-2-хлорбутины-3, а из **Iв** — 1-фенил-(**VII**) (63, 108/4, 1,5530, 1,0529) и 1-(*n*-хлорфенил)-(**VIII**) (33, 134—136/4, 1,5670, 1,1698)-2-хлор-2-метилбутины-3. Нагреванием при 50—60° с KOH в диоксане **IV—VIII** превращены соответственно в 4-фенил-(48, 62/2, 1,6062, 0,9762), 4-(*n*-хлорфенил)-(32, 88—89/3, 1,6118, 1,1466) и 4-(*n*-метоксифенил)-(28, 107/3, 1,6075, 1,3536)-бутен-3-ины и 4-фенил-(62, 62/2, 1,5725, 0,4759) и 4-(*n*-хлорфенил)-(34, 90/3, 1,5910, 1,0985)-3-метилбутен-3-ины. II восстановлен Zn и CH_3COOH в *транс*-стильбен, выход 82%, и дегидрогалоидирован в толан. Аналогично III превращен в *n*-нитротолан, выход 86%, т. пл. 98° (из сп.). Л. Щукина

67491. **Галоидоарилирование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. IX. Синтез α-галоид-β-арилпропионовых и β-арилизомасляных кислот.** **Домбровский А. В., Юркевич А. М., Терентьев А. П.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 12, 3346—3349

α-Галоид-β-арилпропионитрилы гидролизуются смесью 85%-ной HCOOH и конц. HCl (1,5 : 1) (кипячение 5—12 час.) в соответствующие к-ты (в скобках указаны выход в %, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С): β-фенил-[96,5, 49—50 (из воды)], β-*n*-метоксифенил-(40, 187—189/7), β-*n*-хлорфенил-[97, 98—99 (из водн. сп.)], β-(2,4-дихлорфенил)-[79, 145—146 (из воды)], β-*n*-бромфенил-(97,5, 101—101,5) и β-*n*-нитрофенил-(98, 119—120)-α-хлорпропионовые к-ты, а также α-бром-β-фенилпропионовая к-та [85, 48 (из воды)]. Кроме того, гидролизом в тех же условиях этилового эфира α-хлор-β-фенилизомасляной (I, II — к-та) и метилового эфира α-хлор-β-(*n*-нитрофенил)-изомасляной (III — к-та) к-т получены **II**, выход 50%, т. кип. 159—165°/5 *мм*, фенилгидразид, т. пл. 93—94°, и **III**, выход 94,5%, т. пл. 141—142° (из сп.). II синтезирована также р-цией $C_6H_5N_2Cl$ и метакриловой к-ты по описанному методу (см. пред. реф.). Из *n*-$BrC_6H_4N_2Cl$ и акрилонитрила получен α-хлор-β-(*n*-бромфенил)-пропионитрил, т. кип. 154—155,5°/6 *мм*. **I**, т. кип. 85—89°/50 *мм*, получен гидролизом продукта р-ции α-хлор-β-фенилпропионитрила со спирт. р-ром HCl. Л. Щукина

67492. **Прямое введение диазогруппы в ароматическое ядро. Часть I. Основные реакции, ведущие к получению солей диазония из полиалкилбензолов, эфиров фенолов, фенолов и ароматических третичных аминов. Теддер. Часть II. Соли диазония из ароматических сульфокислот, карбоновых кислот и нитросоединений, получаемые в присутствии иона ртути в качестве катализатора. Теддер, Тикер** (The direct introduction of the diazonium group into aromatic nuclei. Part I. The basic reaction, yielding diazonium salts from polyalkylbenzenes, phenol ethers, phenols, and aromatic tertiary amines. **Tedder J. M.** Part II. Diazonium, salts from aromatic sulphonic acids, carboxylic acids, and nitro-compounds prepared by use of mercuric ions as catalyst. **Tedder J. M., Theaker G.**), **J. Chem. Soc.**, 1957, Sept., 4003—4008; 4008—4012 (англ.)

I. Диазогруппу (ДГ) вводят в ароматич. ядро за одну стадию действием HNO_2 или производных нитрозила; нитрозопроизводное (НП), образующееся в первый момент, избытком HNO_2 превращается в соль диазония (СД). Во всех случаях, кроме третичных аминов (ТА) и фенолов, вторая р-ция происходит настолько быстро, что НП выделить не удается. Фенолы нитрозируются холодным разб. $NaNO_2$ в HCl (метод А) или водно-спирт. р-ром C_2H_5ONO и HCl (метод Б); применение избытка нитрозирующего р-ра дает СД из *n*-крезола (**I**) с выходом 56% (по методу А), а из C_6H_5OH (**II**) с выходом 80% (по методу Б). ТА нитрозируются по обоим методам, однако с избытком минер. к-ты (МК) НП превращаются в соли, имеющие строение оксима хинонимина, которые не реагируют далее с HNO_2; в отсутствие же избытка МК под действием HNO_2 СД образуются с выходом 55% из $C_6H_5N(CH_3)_2$ (**III**) и с выходом 70% из $C_6H_5N(C_2H_5)_2$ (**IV**). В отдельных случаях имеют место побочные р-ции (окисление, нитрование или сульфирование), во избежание которых р-цию проводят в $C_6H_5NO_2$ (**V**) и атмосфере инертного газа. Конц-ия МК играет значительную роль: выход СД из мезитилена (**VI**) в 67%-ной H_2SO_4 всего 5,5%; краситель (КР), получаемый из этой СД с β-нафтолом (**VII**), отличается от КР, выделяемых при работе с 75%-ной или конц. H_2SO_4. При р-ции C_6H_6 с $NaNO_2$ в конц. H_2SO_4 (6—36 час., 20—45°) после прибавления **VII** выход КР (т. пл. 180—189°, по-видимому, неочищ. нитрофенилазо-β-нафтол) $\leqslant$ 2%. Полученные р-ры СД после выливания реакционной массы в воду и нейтр-ции $NaHCO_3$ обрабатывают вторым компонентом [щел. р-р **VII** или резорцин (**VIII**)]; экстракцией $CHCl_3$, очисткой р-ра и выпариванием р-рителя выделяют КР и перекристаллизовывают его из ацетона. Перечисляются исходные в-ва и их кол-ва, (в скобках указаны условия р-ции), второй компонент, КР, выход в *г*, т. пл. в °С): 1 *мл* толуола, 4 *г* $NaNO_2$, 15 *мл* конц.

H_2SO_4 (CO_2, 16 час., 20—22°), **VII**, по-видимому, 2-нитро-4-толилазо-β-нафтол, 0,13, 254—256; 1 *мл* *м*-ксилола, 4,1 *г* $NaNO_2$, 10 *мл* конц. H_2SO_4, 10 *мл* **V** (CO_2, 6 час., ∼ 20°), **VII**, 2,4-диметилфенилазо-β-нафтол, 1,12, 159—160; 1 *мл* **VI**, 4 *г* $NaNO_2$, 15 *мл* конц. H_2SO_4 (CO_2, 3 часа, 8°), **VII**, в-во не установленного строения, 0,14, 160—168; 1 *г* **VI**, 4 *г* $NaNO_2$, 12 *мл* конц. H_2SO_4, 7 *мл* воды (CO_2, 3,5 часа, ∼ 20°), **VII**, в-во не установленного строения 0,24, 181—182; 1 *г* **VI**, 4 *г* $NaNO_2$, 10 *мл* H_2SO_4, 8,7 *мл* воды (CO_2, 3,5 часа, ∼ 20°), **VII**, 2,4,6-триметилфенилазо-β-нафтол (**IX**), 0,12, 131—132; 1 *г* **VI**, 4,2 *г* $NaNO_2$, 10 *мл* конц. H_2SO_4, 10 *мл* **V** (H_2, 4 часа, ∼ 20°), **VII**, **IX**, 1,6, 133—134; 0,51 *г* **II**, 5 *мл* спирта, 10 *мл* C_2H_5ONO, 5 *мл* спирта, насыщ. HCl 36 час., < 10°), **VII**, *п*-оксифенилазо-β-нафтол, 1,22, 194; 1,07 *г* **I**, 100 *мл* воды со льдом, 50 *мл* ацетона, 5 *г* $NaNO_2$, 25 *мл* 2 н. HCl (14 час., т-ра от —2 до +2°), **VIII**, 2,2′,4′-триокси-5-метилазобензол, 1,21, 214; 1 *мл* анизола, 3,18 *г* нитрозилсерной к-ты (из дымящей HNO_3 и SO_2) в 10 *мл* **V** (CO_2, 4 часа, 0°), **VII**, *п*-метоксифенил-β-нафтол, 0,73, 140; 1 *мл* **III**, 100 *мл* воды со льдом, 50 *мл* ацетона, 5 *г* $NaNO_2$, 25 *мл* 2 н. HCl (14 час., 0°), **VII**, *п*-N,N-диметиламинофенилазо-β-нафтол, 1,41, 180—182. Аналогично из **IV** получают *п*-N,N-диэтиламинофенилазо-β-нафтол, т. пл. 119—120°.

II. Введение ДГ в ароматич. сульфокислоты, карбоновые к-ты и нитросоединения осуществляют действием р-ра $NaNO_2$ в конц. H_2SO_4 и в присутствии каталитич. кол-ва $HgSO_4$ на р-р ароматич. соединения (АС) в H_2SO_4. В первый момент АС меркурируется, затем атом Hg замещается на NO-группу с образованием НП, которое избытком HNO_2 превращается в СД. Сочетанием СД с **VII** или другим вторым компонентом получают КР, идентифицируемый по т-ре плавления, спектру или встречным синтезом. Аналогично приведенному в сообщении I имеют место побочные р-ции окисления, нитрования и сульфирования, благодаря чему при изменении условий р-ции получаются различные КР и их смеси. Из C_6H_6 образуются 4 СД: $C_6H_5N_2X$, 2- и 4-$NO_2C_6H_4N_2X$ и $C_6H_4(N_2X)_2$. В случае 4-$CH_3OC_6H_4NO_2$ (**X**) и 4-$CH_3OC_6H_4COOH$ (**XI**) промежуточное НП может быть выделено и дальнейшим действием HNO_2 превращено в СД и далее в КР. Выход СД определяют титрованием прибавленного к реакционной массе (после удаления избытка HNO_2 р-ром HSO_3NH_2 и нейтр-ции CH_3COONa) избытка стандартного р-ра 3-метил-1-*п*-сульфофенил-5-пиразолона стандартным р-ром 4-$NO_2C_6H_4N_2Cl$ (индикатор — Na-соль Н-кислоты). Приводятся исходное в-во, кол-во $NaNO_2$ в молях, время проведения р-ции в час., т-ра в °С, выход СД в %: $C_6H_5SO_3H$ (**XII**), 2,1, 2,75, 75, 20; α-нафталинсульфокислота (**XIII**), 2,1, 2,25 60, 29; 4-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (**XIV**), 2,1, 3, 60 (прибавление р-ра $NaNO_2$ в H_2SO_4 за 3—6 час.), 53; 4-$CH_3C_6H_4NO_2$ (**XV**), 3,1, 7, 70, 37; 2-$CH_3C_6H_4NO_2$, 2,1, 3, 70, 24; **X**, 5, 3, 20 (прибавление р-ра $NaNO_2$ в H_2SO_4 за 3—6 час.), 75; α-нитронафталин, 2,1, 2,25, 30, 7; 4-$CH_3C_6H_4COOH$ (**XVI**), 2,1, 3, 70, 21; α-нафтойная к-та (**XVII**), 2,1, 5,25, 20, 17; **XI**, 2,1, 0,3, 20 (прибавление р-ра $NaNO_2$ в H_2SO_4 за 3—6 час.), 13. Хроматографирование на бумаге продукта сочетания СД (полученной из **XIII**) с **VII** показало наличие более чем одного КР. Сочетанием **VII** с СД (полученной из **XVI**) получен КР с т. пл. 268° (из ацетона), сочетанием **VII** с СД (из **XVII**) — КР с т. пл. 332° (разл.) (вместе с каким-то другим КР), из **XV** — 2-метил-5-нитрофенилазо-β-нафтол, т. пл. 205° (из бзл.), и немного динитротолилазо-β-нафтола, т. пл. 246°, с неустановленным положением второй NO_2-группы, из **X** — 2-метокси-5-нитрофенилазо-β-нафтол (**XVIII**), т. пл. 252—253° (из $CH_3COC_2H_5$). Из бензольного экстракта СД, полученной из **X** с **VII**, наряду с неизмененным **X** выделяют 4-NO_2-2-$NOC_6H_3OCH_3$ (**XIX**), т. пл. 120° (из водн. CH_3COOH). Действием $C_6H_5NH_2$ (**XX**) на р-р **XIX** в CH_3COOH при 20° получают 2-CH_3O-5-$NO_2C_6H_3N{=}NC_6H_5$. Строение **XIX** доказывают переводом его в **XVIII** действием $NaNO_2$ в конц. H_2SO_4 и сочетанием с **VII**; наряду с **XVIII** получают небольшое кол-во 2,2′-диметокси-5,5′-динитроазоксибензола с т. пл. 206° (из водн. ацетона). Из эфирного экстракта СД, полученной из **XI**, выделяют нитрозосоединение, которое с **XX** в CH_3COOH дает 5-HOOC-2-$CH_3OC_6H_3N{=}NC_6H_5$, т. пл. 214—215° (из бзл.). Для КР, выделяемых после сочетания СД, полученных из **XII** и **XIV**, с **VII**, приведены $\lambda_{макс}$.

В. Скородумов

67493. Фенилирование посредством диазоаминобензола. Харди, Томсон (Phenylation with diazoaminobenzenes. Hardie R. L., Thomson R. H.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1286—1290 (англ.)

При пиролизе диазоаминобензола (**I**) в ароматич. р-рителях при 150—160° образуются фенильный и анилиновый радикалы, первый из которых, взаимодействуя с р-рителем, дает изомерные замещ. дифенилы, а второй — анилин (**II**) и $(C_6H_5)_2NH$ (**III**). Данный метод может быть использован для фенилирования в препаративных целях. Вследствие таутомерии несимметричных диазоаминобензолов при их пиролизе образуются две группы дифенилов и два первичных амина. Лишь 4-бромдиазоаминобензол (**IV**) в C_6H_5Br (**V**) реагирует в виде одной таутомерной формы. Направление термич. диссоциации определяется общей энергией образующихся радикалов, которая, в свою очередь, зависит от относительного стабилизирующего влияния заместителей фенильного и анилинового радикалов. 4%-ный р-р **I** в ароматич. р-рителе кипятят 40 час., экстрагируют амины разб. HCl, а затем после удаления р-рителя остаток перегоняют в вакууме на колонке. Из 20 *г* **I** в **V** образуется 5,7 *г* **II**, и из дистиллята посредством хроматографии (Al_2O_3, петр. эф.) выделяют 11 *г* смеси (А) бромдифенилов, т. кип. 96—105°/0,3 *мм*, 1,8 *г* 4-бромдифенила (**VI**) и 0,4 *г* **III**. Действием на смесь А этилнитрата в конц. H_2SO_4 получают 0,8 *г* 2-бром-4′,5-динитродифенила (**VII**), т. пл. 163°. Из 10 *г* **I** в C_6H_5Cl образуется 2,8 *г* **II**, 6,3 *г* дистиллята очищают встряхиванием с бензином и конц. H_2SO_4, из органич. слоя выделяют смесь хлордифенилов, т. кип. 95—102°/0,2 *мм*, хроматографирование которой дает 2-хлордифенил, т. пл. 34°. Из 10 *г* **I** в $C_6H_5NO_2$ образуется 2,6 *г* **II**, из дистиллята хроматографированием выделяют 0,3 *г* азобензола и 2,9 *г* масла, при кристаллизации которого из разб. спирта получают 2-нитродифенил, 1,3 *г* 4-нитродифенила и 0,4 *г* **III**. Из 10 *г* **I** в *изо*-$C_3H_7C_6H_5$ образуется 3 *г* **II**, при хроматографировании дистиллята получают 3,2 *г* диарильной фракции, из которой CH_3NO_2 осаждают 0,5 *г* 2,3-диметил-2,3-дифенилбутана, а из р-ра получают 2,2 *г* смеси изопропилдифенилов, т. кип. 95—100°/0,3 *мм*. Из 15 *г* 4,4′-дибромдиазоаминобензола в **V** образуется 4,5 *г* *п*-$BrC_6H_4NH_2$ (**VIII**), из дистиллята выделяют 1,3 *г* 4,4′-дибромдифенила, а хроматографированием — 2,8 *г* 2′,4-дибромдифенила и 0,8 *г* 3,4′-дибромдифенила, т. кип. 138—140°/0,5 *мм*. Из 10 *г* 4-бромдиазоаминобензола в **V** после отделения 2,8 *г* **VIII** и перегонки хроматографированием выделяют **VI** и 2,8 *г* смеси бромдифенилов, т. кип. 105—110°/0,5 *мм*, из которой получают **VII**. После р-ции 15 *г* 4-нитродиазоаминобензола в **V** отделяют 4 *г* *п*-$NO_2C_6H_4NH_2$ (**IX**), хроматографией фракции с т. кип. 105—125°/0,5 *мм* выделяют 5,7 *г* смеси бромдифенилов и 0,2 *г* **VI**, растиранием фракции, т. кип. 155—160°/0,5 *мм* с бензином отделяют 0,1 *г* нерастворимого **IX** и хроматографированием — 0,3 *г* 2-бром-4′-нитродифенила, т. пл. 83°. Из 10 *г* 4-метоксидиазоаминобензола в **V**, выде-

ляют 1,1 *г* II и 0,7 *г* *n*-анизидина, из фракции с т. кип. 145—148°/0,5 *мм* получают 4-бром-4'-метоксидифенил, т. пл. 144° (из бзн.), фракция, т. кип. 125—140°/0,5 *мм* представляет собой смесь бром-4'-метоксидифенилов и бромдифенилов. Из 8 *г* 4-бром-4'-нитродиазоаминобензола в V выделяют 1,9 *г* IX, 1,2 *г* смеси дибромдифенилов, т. кип. 136—138°/0,5 *мм*, 0,5 *г* 4,4'-дибромдифенила и 0,3 *г* 2-бром-4'-нитродифенила.

Ю. Волькенштейн

67494. Некоторые несимметричные азонитрилы. **Форд, Раст** (Some unsymmetrical azo-nitriles. Ford M. C., Rust R. A.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1297—1298 (англ.)

Азонитрилы типа $RN{=}NC(CH_3)_2CN$ (I), полученные окислением соответствующих $RNHNHC(CH_3)_2CN$ (II), при пиролизе дают смесь различных продуктов. Так, из I ($R = C_6H_5$) (Ia) образовались нитрил тетраметилянтарной к-ты (III), C_6H_6, $CH_2{=}C(CH_3)CN$ (IV) и масло (предположительно смесь α- и β-фенилизобутиронитрилов); из I ($R = CH_3OCO$) (Iб) получен метиловый эфир α-цианоизомасляной к-ты (V). Отсутствие III, а также то, что в присутствии J_2 не образуется йодонитрила, говорит о внутримолекулярном процессе разложения, который проходит без распада на свободные радикалы. Ia при нагревании (в толуоле) в присутствии J_2 дает небольшое кол-во C_6H_5J и α-йодизобутиронитрила, что указывает на гомолиз, протекающий в незначительной степени. 0,5 моля $C_6H_5NHNH_2$, 0,5 моля ацетонциангидрина (VI) и 13 *мл* эфира оставляют при ~ 20° на 8 дней в закрытом сосуде, выход II, $R = C_6H_5$ (IIa) 75%, т. пл. 69° (из эф.-бзн.). Аналогично получают II, R = *м*- и *n*-$CH_3C_6H_4$, т. пл. 86,5—87° и 94,5—96,5° (из эф.-бзн.) соответственно; для получения последнего взят 100%-ный избыток VI. 0,2 моля $CH_3OCONHNH_2$ и 45 *мл* VI нагревают в автоклаве 7,5 часа при 100° и концентрируют в вакууме, выход II, $R = CH_3OCO$ (IIб) 65%, т. пл. 99—101° (из бзл.-бзн.). К 50 *г* IIa в 140 *мл* $CHCl_3$ при 0° прибавляют насыщ. р-р Br_2 в 15%-ном KBr до пожелтения водн. слоя, из органич. слоя выделяют 82% Ia, т. кип. 64°/0,05 *мм*, $n^{19}D$ 1,5284, $d^{19}D$ 1,011; при обработке конц. H_2SO_4 12 час. дает $C_6H_5N{=}NC(CH_3)_2CONH_2$, т. пл. 65,5—67° (из бзн.). Пиролизом 50 *г* Ia при 180° получают 1,7 *г* C_6H_6, немного IV, 1,2 *г* III, т. пл. 166—168°, и 3 *г* масла, т. кип. 90—96°/10 *мм*. Аналогично получают I, R = *м*-$CH_3C_6H_4$, т. кип. 68,5°/0,04 *мм*, $n^{25}D$ 1,5245; амид, т. пл. 82,5—83,5°, и I, R = *n*-$CH_3C_6H_4$, т. пл. 55,5—58°. Выход Iб (из 10 *г* IIб в 50 *мл* $CHCl_3$) 65%, т. кип. 54°/0,01 *мм*, $n^{25}D$ 1,4266, $d^{19}D$ 1,064; увеличение загрузки понижает выход. Пиролиз 23 *г* Iб при 170° дает 2,5 *г* V, т. кип. 70—72°/17 *мм*; диметилмалоновая к-та, т. пл. 189—191°.

Ю. Волькенштейн

67495. О термической изомеризации аллиларилсульфидов. **Караулова Е. Н., Мейланова Д. Ш., Гальперн Г. Д.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 3034—3040

См. РЖХим, 1958, 1268.

67496. Реакции ацилизотиоцианатов в водном растворе. **Элмор, Огл** (Reactions of acyl isothiocyanates in aqueous solution. Elmore D. T., Ogle J. P.), Proc. Chem. Soc., 1957, Oct., 289 (англ.)

В продолжение прежних исследований (РЖХим, 1956, 39726) изучена р-ция C_6H_5CONCS (I) с аминокислотами и пептидами в водн. р-рах в щел. среде. Скорости р-ции присоединения к NCS-группировке с образованием соответствующего $C_6H_5CONHC(S)NHR$ (II) и конкурирующей с ней р-ции нуклеофильного замещения с образованием соответствующего N-бензоильного производного амина зависят от полярности р-рителя и основности взятого в р-цию амина. Последняя р-ция идет главным образом в случаях применения сильно полярного р-рителя (вода) и высокого значения pK_a амина; напр., при р-ции с циклогексиламином в C_6H_6 I не дает $C_6H_5CONHC_6H_{11}$ (III) (при этом выход II, $R = C_6H_{11}$ (IIa) 76%), а в водн. диоксане (pH 8,5) получен III с выходом 21% (выход IIa 53%). С антраниловой к-той, *n*-$NH_2C_6H_4COOH$, и N-фенилглицином в водн. диоксане идет исключительно р-ция присоединения. С глицином (IV) α- и β-аланином, $NH_2(CH_2)_3COOH$, $NH_2(CH_2)_5COOH$, норлейцином и глицилглицином (V) в тех же условиях (pH 7—9,5) получены соответствующие N-бензоильные производные с выходами соответственно 84, 90, 78, 17, 49, 73 и 76%. При этом соответствующие II почти не образуются; сделан вывод, что I не может являться подходящим реагентом для расщепления пептидов. Но 2,4,6-$(Br)_3$-C_6H_2CONCS дает соответствующий 2,4,6-$(Br)_3C_6H_3CONHC(S)R$ с IV и V в водн. CH_3CN; по-видимому, ацепирование не идет из-за стерич. препятствия в связи с наличием орто-заместителя. I в водн. диоксане при pH 6,5—8,5 дает (выделены после подкисления) смесь $C_6H_5CONH_2$ (VI), $(C_6H_5CO)_2NH$ (VII) и немного C_6H_5COOH, по-видимому, по схемам: $I + OH^- \rightarrow C_6H_5NHCSO^-$ (VIII); $VIII + H^+ \rightarrow VI + COS$; $VIII + I \rightarrow C_6H_5CONHC(S)OCOC_6H_5 + NCS^- \rightarrow VII + COS$; $I + 2OH^- \rightarrow C_6H_5COO^- + NCS^- + H_2O$.

Г. Крюкова

67497. Замещенные амидо- и моноарилсульфамиды. **Кирсанов А. В., Золотов Ю. М.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 343—347

Синтезированы $(CH_3)_2NSO_2NHSO_2N(CH_3)_2$ (I) и $C_6H_5NHSO_2NHSO_2NHC_6H_5$ (II). Р-ция идет, по-видимому, по схеме: $(CH_3)_2NSO_2NH_2$ (III) $+ OH^- \rightleftharpoons H_2O + (CH_3)_2NSO_2NH^-$ (IV); $IV + III \rightarrow [(CH_3)_2NSO_2NHSNH_2(O)(=O)N(CH_3)_2] \rightarrow NH_3 + [(CH_3)_2NSO_2NSO_2N(CH_3)_2]$. Показано, что предложенная ранее (Ж. общ. химии, 1950, 20, 1637; ср. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1952, 710; РЖХим, 1953, 2995) схема образования имидосульфамидов неверна. При гидролизе I и II (кипячение с водой 3 мин.) выделены соответственно III и $C_6H_5NHSO_2NH_2$, идентифицированные по т-рам плавления смешанной пробы. 0,05 моля $NH_2SO_2NH_2$ нагревают 4 часа с 0,25 моля $ArNH_2$ (всюду а $Ar = C_6H_5$) (Va) (~100°), добавляют 75 *мл* 1 н. NaOH и 100 *мл* эфира и подкислением водн. р-ра конц. HCl получают $ArNHSO_2NHAr$ (5,8%), а из эфирного р-ра получают $ArNHSO_2NH_2$ (VIa), выход 36,4%, т. пл. 105—107° (из бзл.). Приведены Ar в VI, выход в % и т. пл. в °C (из бзл.): *o*-$CH_3C_6H_4$, 4,6, 101—103; *м*-$CH_3C_6H_4$, 11,8, 76—78; *n*-$CH_3C_6H_4$, 28, 123—125; *o*-$CH_3OC_6H_4$, 4,9, 108—110; *n*-$C_2H_5OC_6H_4$, 4,6, 125—126; *м*-$NO_2C_6H_4$, 92, 149—150; α-$C_{10}H_7$, 10,8, 129—130; β-$C_{10}H_7$, 21,1, 140—142. 0,05 моля III кипятят 10 мин. в 49 *мл* 0,5 н. NaOH, охлаждают и упаривают в вакууме при 30—35°, к остатку добавляют 5 *мл* спирта; выход Na-соли I, 88,5%, т. пл. 148—150°. 0,02 моля Na-соли, 5 *мл* воды, 1,8 *мл* (0°) 10 н. H_2SO_4 и 0,006 моля NH_2SO_3H упаривают в вакууме досуха при 20°, добавляют 15 *мл* безводн. ацетона, фильтрат упаривают в вакууме досуха при 20° и извлек ют I этилацетатом, выход 90,9%, т. пл. 131—133° (из бзл.). Аналогично получен II, выход N-соли II 90%, т. пл. 206—208°; выход II 87,1%, т. пл. 163—165°.

Г. Крюкова

67498. Алкилирование нафталина изобутиловым и изоамиловым спиртами в присутствии катализатора $H_3PO_4 \cdot BF_3$. **Ромадан И. А., Лауберте Л.**, Изв. АН ЛатвССР, Latv. PSR Zinātņu Akad. vēstis, 1957, № 12, 151—154 (рез. лат.)

При алкилировании нафталина (I) спиртами в присутствии катализатора (K) $H_3PO_4 \cdot BF_3$ получены β-алкилнафталины (II) с выходами 72—78% и 1,4-диалкилнафталины (III) с выходами 8—12%. В процессе р-ции K вызывает изомеризацию вторичного радикала в третичный. 1 моль I, 3 моля *изо*-C_4H_9OH, 92 *г* K нагревали 12 час. при 155—160°; фракционированием на колонке в вакууме выделены II и III (где в обоих

случаях алкил — *трет*-C_4H_9) (IIа и IIIа). Аналогично из 1 моля I, 3 молей *изо*-$C_5H_{11}OH$ и 0,5 моля К (13—15 час., 155—160°) получены II и III (алкил — *трет*-C_5H_{11}) (IIб и IIIб). Приведены в-во, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20} и т. заст. в °C: IIа, 280/760 (83,5/0,37), 1,5785, 0,9688, —5,9; IIб, 289/760 (83,3/0,2), 1,5763, 0,9679, 5,3; IIIа, 109/0,3 (т. пл. 131°), —, —, 131; IIIб, 314/760 (108,6/0,2; т. пл. 119), —, —, 119. Г. Крюкова

67499. Реакции галоидметаллалкоголятов. VI. Новый способ синтеза моноокситтриарилметанов. Лапкин И. И., Белонович М. И., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 3, 605—608

При действии C_2H_5MgBr на смесь диарилкарбинола и фенола образуется смесь броммагнийдиарилкарбинолята и броммагнийфенолята. При прибавлении $(COOC_2H_5)_2$ карбинолят переходит в диарилметилбромид, который при взаимодействии с фенолятом дает монооксидтриарилметан. К эфирн. р-ру 1/15 моля бензгидрола и 1/15 моля C_6H_5OH прибавляют эфирн. р-р 2/15 моля C_2H_5MgBr затем 1/15 моля $(COOC_2H_5)_2$, нагревают 3 часа и после разложения водой и разб. CH_3COOH получают 4-окситрифенилметан, выход 76%. Аналогично из *о*-крезола получают 3-метил-4-окситрифенилметан, выход 66%, т. кип. 195—205°/6 *мм*, т. пл. 102° (из петр. эф.-$C_6H_5CH_3$; 3 : 1). Из *п*-крезола с выходом 70% синтезирован 5-метил-2-окситрифенилметан; из α-нафтола получен дифенил-(4-оксинафтил-1)-метан, выход 70%, т. пл. 171—172° (из петр. эф.-C_6H_5-CH_3). Из β-нафтола синтезирован дифенил-(2-оксинафтил-1)-метан (I), выход 70%, т. пл. 110° (из петр. эф.-$C_6H_5CH_3$). Строение I доказано встречным синтезом. Из бензофенона и 2-этоксинафтилмагнийбромида получен дифенил-(2-этоксинафтил-1)-карбинол, выход 56%, т. пл. 156°; нагревание его с Zn-пылью в 98%-ной CH_3COOH 3 часа привело к I. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 67424. В. Беликов

67500. Изучение 2-цианбутадиена-1,3. V. Реакция Дильса — Альдера между 2-цианбутадиеном-1,3 и *п*-бензохиноном или 1,4-нафтохиноном. Танака (Tanaka Makoto), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 12, 1512—1514 (японск.)

5 *г* 2-цианбутадиена-1,3 (I) конденсируется с 8 *г* *п*-бензохинона (II) при нагревании (70°, 40 час.) в 50 *г* C_6H_6 с образованием 6-циан-1а,4а,5,8-тетрагидро-1,4-нафтохинона (III), выход 61%, т. пл. 143—144°. III, выход 47%, получен также конденсацией I с II в C_6H_6 при ~ 20° в течение 11 дней, в этом случае из маточного р-ра выделено немного 1,4-дициан-4-винилциклогексена-1, т. пл. 54—56°. Кипячение (15 мин.) 1 *г* III с 30 *мл* CH_3OH в присутствии 2 капель конц. HCl привело к 0,8 *г* 1,4-диокси-6-циан-5,8-дигидронафталина (IV), т. пл. 232°. IV образуется также при кипячении 8 час. III в CH_3OH в присутствии 2 капель CH_3COOH и при нагревании III до 150°. Кипячением 5 час. 1 *г* III с $(CH_3CO)_2O$ в присутствии капли конц. H_2SO_4 получено 1,2 *г* 1,4-диацетокси-6-циан-5,8-дигидронафталина (V); V получен также при аналогичной обработке IV. Окисление III в CH_3COOH посредством CrO_3 (100°, 30 мин.) дало 6-циан-1,4-нафтохинон (VI), т. пл. 176—178°. VI получен также из V при аналогичном окислении. VI характеризован УФ-спектром. Нагревание IV с II в C_6H_6 (70°, 30 час.) привело к 6-циан-5,8-дигидро-1,4-нафтохинону (VII) и гидрохинону (VIII). Аналогично при нагревании II с III в C_6H_6 в присутствии 2 капель CH_3COOH образовались также VII и VIII. Подобно III из I и 1,4-нафтохинона в C_6H_6 (60°, 30 час.) получен 2-циан-1,4,4а,9а-тетрагидро-9,10-антрахинон (IX), выход 44%, т. пл. 163°. Окисление 1 *г* IX в CH_3COOH посредством CrO_3 (100°, 30 мин.) дало 0,5 *г* 2-циан-9,10-антрахинона (X), т. пл. 203—204°. X получен также при проведении воздуха (30 час.) через р-р IX в спирте в присутствии капли 0,1%-ного NaOH и по р-ции Зандмейера из 2-амино-9,10-антрахинона. Кислотный гидролиз X (конц. H_2SO_4, 100°, 4 часа) дал 2-карбокси-9,10-антрахинон, т. пл. 282°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 21350. Л. Яновская

67501. О реакции N-бромсукцинимида с некоторыми арилуксусными кислотами. Панайотов (Върху реакцията на N-бромсукцинимид с някои арилоцетни киселини. Панайотов Ив.), Изв. хим. ин-т. Бълг. АН, 1957, 5, 183—192 (болг.; рез. русск., англ.)

Показано, что при действии N-бромсукцинимида (I) на фенил-(II), α-нафтил-(III) и β-нафтил-(IV)-уксусные к-ты в среде органич. р-рителей образуются соответствующие α-бромарилуксусные к-ты. При проведении р-ции в водн. среде наблюдается бромирование в ядро или осмоление в-ва. Смесь 0,01 моля I, 0,01 моля II и 40 *мл* сухого CCl_4 кипятят 5 час., фильтруют, упаривают, к остатку прибавляют р-р 3 *г* NaOH или KOH в 15 *мл* воды, кипятят 1 час, подкисляют HCl (к-той), извлекают эфиром, вытяжку упаривают, остаток нагревают с 5 *мл* C_6H_6 и получают α-бром-II (V), выход 73%, т. пл. 116—117°. При проведении р-ции в среде дихлорэтана выход V достигает 86%. Аналогично получают α-бром-III (VI), выход 86,5%, т. пл. 140—140,5° (из бзл.), и α-бром-IV (VII), выход 86,5%, т. пл. 160—161° (из CCl_4). При нагревании VI и VII со щелочами образуются соответствующие нафтилгликолевые к-ты. Смесь 0,01 моля I, 0,01 моля II и 40 *мл* воды кипятят 1,5 часа, извлекают эфиром, вытяжку обрабатывают р-ром Na_2CO_3, щел. р-р подкисляют, осадок нагревают с избытком $BaCO_3$, фильтруют в горячем виде, фильтрат упаривают, кристаллич. осадок растворяют в теплой воде, подкисляют HCl и получают 4-$BrC_6H_4CH_2COOH$ (VIII), выход 0,19 *г*, т. пл. 115—116°. Из фильтрата от Ва-соли VIII выделяют 2-$BrC_6H_4CH_2COOH$. А. Травин

67502. Перегруппировка с орто-замещением и некоторые родственные реакции в ряду нафталина, катализируемые амидом натрия. Хаусер, Ван-Инам, Бейлесс (The ortho substitution rearrangement and certain related reactions in the naphthalene series catalyzed by sodium amide. Hauser Charles R., Van Eenam Donald N., Bayless Phillip L.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 3, 354—358 (англ.)

Хлориды 1-нафтилметил (I) и 2-нафтилметил (II)-триметиламмония при воздействии $NaNH_2$ в жидком NH_3 претерпевают перегруппировку, превращаясь соответственно в 1-метил-2-диметиламинометилнафталин (III) и 2-метил-1-диметиламинометилнафталин (IV). Йодметилат III (V) в аналогичных условиях дальнейшей перегруппировке не подвергается. Из йодметилата IV (VI), наряду с небольшим кол-вом 1-экзометилен-2-метил-2-диметиламинометилнафталина (VII), получают главным образом 1-(β-диметиламиноэтил)-2-метилнафталин (VIII). К р-ру 1,22 моля 1-хлорметилнафталина в 500 *мл* абс. спирта прибавляют за 30 мин. 1,69 моля жидкого безводн. $N(CH_3)_3$, оставляют на 5 час. при т-ре ~ 20°, прибавляют 1 *л* абс. эфира и получают I, выход 93%, т. пл. 226—227°; пикрат (ПК), т. пл. 161—162° (из воды). Восстановлением 0,58 моля 2-нафтойной к-ты при помощи 0,725 моля $LiAlH_4$ в 2 *л* эфира получают 2-оксиметилнафталин (IX), выход 99%, т. пл. 80,5—81° (из лигр.). Смесь 0,57 моля IX, 0,76 моля $SOCl_2$ и 400 *мл* толуола кипятят 3 часа; получают 2-хлорметилнафталин (X), выход 73%, т. кип. 125—132°/2 *мм*, т. пл. 47—48°. Из 0,41 моля X в 750 *мл* абс. спирта и 1,25 моля $N(CH_3)_3$ получают II, выход 98%, т. пл. 205—206°; ПК, т. пл. 160—161° (из воды). К суспензии 0,3 моля $NaNH_2$ в 500 *мл* жидкого NH_3 прибавляют при размешивании

за ~5 мин. 0,15 моля тонкоизмельченного I, размешивают 5 час., обрабатывают избытком NH_4Cl, упаривают, прибавляют 600 *мл* абс. эфира и фильтруют. Из фильтрата получают III, выход 75%, т. кип. 157—159°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,5928; ПК, т. пл. 190—190,5° (из сп.); из осадка на фильтре получают 6 *г* I. Аналогично из II получают IV, выход 84%, т. кип. 152—153°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,5927; ПК, т. пл. 204—205° (из сп.). К р-ру 0,062 моля III в 50 *мл* абс. спирта прибавляют 0,1 моля CH_3J, оставляют на 1 час при т-ре ~ 20°, прибавляют 200 *мл* эфира и получают V, выход 95%, т. пл. 237—238°. Аналогично получают VI, выход 98%, т. пл. 184—185°. Строение III и IV доказано окислением III в 1-метил-2-нафтойную к-ту и восстановлением V и VI в 1,2-диметилнафталин. При р-ции 0,15 моля VI с 0,3 моля $NaNH_2$ в 700 *мл* жидкого NH_3 получают смесь в-в, из которой дробной перегонкой выделяют: VIII, выход 46%, т. кип. 168—169°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,5808; ПК, т. пл. 174,5—175,5° (из сп.); VII, выход 10%, т. кип. 137—145°/10 *мм*, 80—87°/0,4 *мм*. Строение VIII доказано встречным синтезом. Смесь 0,15 моля 1-бром-2-метилнафталина, 0,156 *г-атома* Mg, 50 *мл* абс. эфира и 50 *мл* абс. C_6H_6 кипятят 1,5 часа, р-р обрабатывают при т-ре —10° 0,3 моля окиси этилена в 40 *мл* абс. эфира, оставляют на 2 часа при т-ре ~ 20°, обрабатывают водой и 6 н. HCl и получают 2-метил-1-(β-оксиэтил)-нафталин (XI), выход 50%, т. кип. 122—124°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5967; ПК, т. пл. 126,5—127,5°. К р-ру 0,07 моля XI в 30 *мл* сухого $CHCl_3$ прибавляют 0,05 моля PBr_3 в 10 *мл* $CHCl_3$, кипятят 1,5 часа, упаривают, прибавляют 100 *г* льда, извлекают эфиром и получают 2-метил-1-(β-бромэтил)-нафталин (XII), выход 45%, т. кип. 119—121°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,6014. К 0,028 моля XII в 20 *мл* абс. CH_3OH прибавляют 0,3 моля жидкого безводн. $NH(CH_3)_2$, через 7 дней при т-ре ~ 20° в темноте упаривают, подщелачивают 50%-ным р-ром NaOH, извлекают эфиром, получают VIII, выход 72%.

А. Травин

67503. Получение и восстановление нового фотополимера антрацена. Кала, Лаланд (Obtention et réduction d'un nouveau photopolymère anthracénique. Calas Raymond, Lalande Robert), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 2, 277—279 (франц.)

Благодаря растворимости в C_6H_6 удалось определить элементарный состав и мол. вес (514) фотополимера 9-бутироилантрацена (I), т. пл. ~ 245°, который образуется с выходом 40% при фотополимеризации 48 час. 6%-ного р-ра I (т. пл. 58,5°) в CH_3OH. При восстановлении фотополимера в кипящем эфирно-бензольном р-ре $LiAlH_4$ получен с выходом 80% соответствующий полимерный спирт, т. пл. 270°, нерастворимый в органич. р-рителях. Тот же спирт образуется из 9-(1-оксибутил)-антрацена (т. пл. 99°), полученного восстановлением I $LiAlH_4$, при его фотополимеризации. При плавлении происходит обратный распад до мономерного спирта.

Е. Каверзнева

67504. К химии нафтацена. VII. Нитрование нафтацена. Беднягина Н. П., Панфилов Г. А., Постовский И. Я., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 365—368

Установлено, что при нитровании нафтацена (I) образуется продукт присоединения — 9-нитро-10-окси-9,10-дигидро-I (II), который при действии CH_3COOH переходит в 9-нитро-10-ацетокси-9,10-дигидро-I (III), а при действии конц. HCl в 9-нитро-10-хлор-9,10-дигидро-I (IV); при действии на IV NaOH получен 9-нитро-I (V). II—IV еще менее устойчивы, чем соответствующие соединения антраценового ряда (см. сообщение VI, Ж. общ. химии, 1950, 20, 518), и легко переходят при нагревании в р-рителях и без р-рителя в *п*-нафтаценхинон (VI); анахинона или других продуктов при этом не обнаружено, что указывает на то, что при нитровании идет присоединение только по пара-положениям. VI образуется также при обработке II и III р-ром щелочи, пиридином или спирт. щелочью при слабом нагревании. При обработке IV слабой щелочью на холоду получается в-во красного цвета, по-видимому, Na-соль ациформы дигидронитросоединения. V переходит в VI даже при стоянии р-ров на холоду, особенно быстро на свету; в кристаллич. состоянии устойчив. Все нитросоединения дают синее окрашивание с конц. H_2SO_4. К 0,2 *г* I в 4 *мл* лед. CH_3COOH добавляли (0—3°) 4 *мл* HNO_3 (*d* 1,36); через 25 мин. выливали в воду. Выход II ~ 100%, т. пл. 90—95° (из диоксана при 20°, испарять р-ритель в вакууме), если продукт р-ции не выливать в воду, а оставить стоять ~ 1 час при 0—5°, получают III, выход ~ 100%, т. пл. 270—275° (из CH_3COOH при 50°). Если продукт р-ции не выливать в воду, а добавить 4 *мл* конц. HCl и 2 *мл* лед. CH_3COOH, то через 1 час (< 5°) образуется 0,21 *г* IV, т. пл. 130—135° (разл.) (по-видимому, с примесью II и III). IV получен также при добавлении конц. HCl (3—5°) к р-ру II в лед. CH_3COOH. Влажный IV (из 0,2 *г* I) растирали с 4 *мл* 30%-ного NaOH (50°), через 2 часа разбавляли водой; выход V 0,17—0,18 *г*, т. пл. 190—192° (разл.); можно перекристаллизовать из лед. CH_3COOH (5—6 *мл* на 0,2 *г*), если внести в кипящую к-ту, быстро отфильтровать и охладить.

Г. Крюкова

67505. 3-тиофанкарбоновая кислота. Клесон (3-thiophanecarboxylic acid. Claeson Göran), Arkiv kemi, 1958, 12, № 1, 63—67 (англ.)

Тиофанкарбоновая-3 к-та (I) синтезирована двумя способами: А) восстановлением тиофенкарбоновой-3 к-ты (II) амальгамой Na (III) и Б) замыканием метилового эфира (IV) α-бромметил-γ-броммасляной к-ты (IVa) в присутствии Na_2S с последующим омылением образовавшегося метилового эфира I. Конденсацией ν-бутиролактона с $HCOOC_2H_5$ получают Na-соль α-формил-γ-бутиролактона (V), выход 90% (см. РЖХим, 1956, 25674); гидрирование V над скелетным Ni дает α-оксиметил-γ-бутиролактон (VI). Действием PBr_3 на VI получают бромангидрид IVa (IVб), который превращают в VI. При попытке синтезировать I путем восстановления 3-карбэтокси-4-кетотиофана выделяют вместо I тиогликолевую к-ту, т. кип. 83°/15 *мм*, т. пл. —10°. К р-ру 3 *г* II в 100 *мл* 2 *М* р-ра NaOH прибавляют 312 *г* 4%-ной III, нагревают 8 час. при 100° и через несколько дней выделяют I, выход 10%. Р-р 0,316 моля V в 50 *мл* воды с CH_3COOH гидрируют над 1 *г* скелетного Ni (100°, 130 *ат*, pH 5) и выделяют VI, выход 55%, т. кип. 95—98°/0,5 *мм*. К смеси 0,35 моля VI, 2 *г* $ZnCl_2$ и 150 *мл* сухого C_6H_6 прибавляют по каплям р-р 100 *г* $SOCl_2$ в 150 *мл* C_6H_6, кипятят 4 часа и через 12 час. при 20° выделяют α-хлорметил-γ-бутиролактон, выход 79%, т. кип. 91—94°/1 *мм*. К 0,95 моля VI в 150 *мл* сухого C_6H_6 прибавляют по каплям 400 *г* PBr_3 в 150 *мл* C_6H_6 30 мин.; кипятят 2 часа и через 12 час. выделяют IVб; 2-часовым кипячением с 300 *мл* CH_3OH IVб превращают в IV, т. кип. 82—92°/0,5—0,8 *мм*. 115 *мл* неперегнанного р-ра IV (из 0,41 моля IVб) выливают в р-р 0,45 моля $Na_2S \cdot 9H_2O$ в 600 *мл* CH_3OH, через 2 часа при 100° и 12 час. при 20° прибавляют р-р 40 *г* NaOH в 200 *мл* воды, нагревают 4 часа при 100° и получают I, выход ~ 13%, т. кип. 95—97°/0,3 *мм*, т. пл. 59—61° (из литр.).

Т. Краснова

67506. Растворимые кислородсодержащие гетероциклические соединения как жидкие сцинтилляторы. Гилман, Уэйперт, Дитрик, Хейс (Some oxygen-containing heterocycles as liquid scintillator solutes. Gilman Henry, Weipert Eugene A., Dietrich Joseph J., Hayes F. Newton), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 3, 361—362 (англ.)

Производные дибензофурана (I) дибензо-*п*-диоксина (II) и ксантена (III) предложены для получения сцинтиллирующих р-ров. Непосредственная связь бензольных ядер, а также наличие метоксильных групп увеличивают относительную амплитуду импульсов (ОАИ). Приведены испытанные соединения и ОАИ: **I**, 0,10; 3-диметиламино-I, 0,79; 4,6-диметокси-I, 0,24; 2,8-диметокси-I, 0,27; 2-окси-8-метокси-I, 0,21; 2,8-диамино-I, 0,14; 2-метокси-3-карбометокси-I, 0,13; 2,2'-*бис*-I, 0,14; 6,6'-диметокси-2,2'-*бис*-I, 0,46; три-4-дибензофурилкарбинол, 0,13; 1,2,3,4-тетрагидро-6-метокси-4-оксобензо-[b]-нафто-[1,2-d]-фуран, < 0,10; 1,2,3,4-тетрагидро-7-метокси-1-оксоциклоокта-[K, l, m]-I, < 0,10; **II**, < 0,10; 2-фенил-II (IV), 0,40; 1,1'-*бис*-II (V), 0,15; 2,2'-*бис*-II (VI), 0,59; 1-(2-дибензо-*п*-диоксинил)-1,2-дифенилэтанол (VII), < 0,10, 2-(α-фенилстирил)-II (VIII), < 0,10; спиро-(флуорено-9,9'-III), < 0,10; спиро-(9,10-дигидроантрацено-9,9'-III), < 0,10; 9,9'-спиро-*бис*-III, < 0,10; 2- и 4-бифенилилфениловые эфиры, 0,16; 2-бифенилил-4-бифенилиловый эфир, < 0,10; *п*-терфенил, 0,97; 2,5-дифенилоксазол, 1,00. ОАИ измерена в толуоле (см. РЖХим, 1957, 11316). 4 *г* 2-йод-II и 5 *г* Cu-порошка нагревают 4 часа при 240—250°, экстрагируют C_6H_6, хроматографируют на Al_2O_3, упаривают, разбавляют спиртом и получают **VI**, выход 22%, т. пл. 227—230° (из лед. CH_3COOH). Аналогично из 1-йод-II получают **V**, выход 22%, т. пл. 217—219° (из сп.-бзл.). Через р-р 4 *г* 2-ацетамидо-II в 130 *мл* лед. CH_3COOH и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ пропускают при 10° 150 мин. нитрозовые газы (Haworth J., Hey D., J. Chem. Soc., 1940, 361), выливают на 1 *л* ледяной воды, фильтруют, осадок сушат и размешивают 8 час. с 200 *мл* C_6H_6, р-р упаривают, хроматографируют на Al_2O_3 и получают **IV**, выход 16%, т. пл. 108—110° (из сп.). К р-ру 5,76 *г* 2-бензоил-II в 100 *мл* эфира добавляют за 15 мин. избыток $C_6H_5CH_2MgCl$, кипятят 2 часа, гидролизуют р-ром NH_4Cl, упаривают и получают **VII**, выход 60%, т. пл. 141—142° (из водн. сп.). 3,5 *г* **VII** в 45 *мл* C_6H_6 и 15 *мл* реактива Люка (Crawford H. M., Nelson H. B., J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 134) кипятят 2 часа и получают **VIII**, выход 33%, т. пл. 123—125° (из петр. эф.).

Л. Виноград

67507. Дибензо-[b, d]-пираны и родственные продукты. **Кавилл, Дин, Кинан, Мак-Гукин, Робертсон, Смит** (Dibenzo [b, d] pyrans and related products. Cavill G. W. K., Dean F. M., Keenan J. F. E., McGookin A., Robertson Alexander, Smith G. B.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1544—1549 (англ.)

Получены дибензо-[b, d]-пиран (I), 2-хлор-I (II), 9-метил-I (III), 2-метил-I (IV), 3-метокси-I (V), 2,3-диметокси-I (VI) и 2-хлор-6,6-дифенил-I (VII), **I**, **II** и **IV** при окислении воздухом (озоном) образуют соответственно ди-(пиранил-6)-пероксид (VIII), 2-хлор-VIII (IX) и 2-метил-VIII (X). Добавление C_6H_5CHO удваивает скорость окисления. При окислении I—VI CrO_3 или $KMnO_4$ получены бенз-[c]-кумарин (XI), 2-хлор-XI (XII), 9-метил-XI (XIII), 2-метил-XI (XIV), 3-метокси-XI (XV) и 2,3-диметокси-XI (XVI) соответственно. 30 *г* *о*-$HOC_6H_4NO_2$ (XVII), 27 *г* *п*-$CH_3C_6H_4CH_2Cl$, 10 *г* KJ и 60 *г* K_2CO_3 кипятят 12 час. в 200 *мл* ацетона, извлекают петр. эфиром и получают *о*-нитрофенил-*п*-ксилиловый эфир (XVIII), выход 22 *г*, т. пл. 68° (из хлф.-петр. эф.). Аналогично из 10 *г* 4-оксивератрола (XVIIa) и *о*-$NO_2C_6H_4CH_2Cl$ получают 3,4-диметоксифенил-2-нитробензиловый эфир (XIX), выход 9 *г*, т. пл. 109° (из бзл.); из 25 *г* **XVIII** и 30 *г* вератроилхлорида получают 3,4-диметоксибензил-2-нитрофениловый эфир (XX), выход 32 *г*, т. пл. 85° (из бзл.-петр. эф.); из 13,5 *г* 4-окси-5-нитровератрола образуется бензил-4,5-диметокси-2-нитрофениловый эфир (XXI), выход 16 *г*, т. пл. 143° (из этилацетата); из 20 *г* **XVII** и 20 *г* 4-$CH_3OC_6H_4CH_2Cl$ получают 4-метоксибензил-2-нитрофениловый эфир (XXII). 20 *г* 2-нитро-5-метоксифенола бензилируют 8 *мл* бензилбромида в присутствии K_2CO_3 в ацетоне и получают бензил-5-метокси-2-нитрофениловый эфир (XXIII), выход 21 *г*, т. пл. 73° (из петр. эф.). 22 *г* *о*-нитробензил-*п*-толилового эфира кипятят 6—7 час. с 48 *г* Na_2S и 8 *г* S в 300 *мл* спирта, эфирный р-р амина насыщают HCl(газ) и получают хлоргидрат (ХГ) *о*-аминобензил-*п*-толилового эфира (XXIV), выход 19 *г*, т. пл. 202° (из CH_3COOH), аналогично из **XVIII** получают *о*-аминофенил-*п*-ксилиловый эфир (XXV), выход 71%, т. пл. 82° (из петр. эф.); из **XXIII** получают ХГ 2-аминофенил-5-метоксибензилового эфира (XXVI), выход 3,3 *г*, т. пл. 220°; из 11,6 *г* **XIX** образуется 2-аминобензил-3,4-диметоксифениловый эфир (XXVII), выход 2,5 *г*, т. пл. 71° (из бзл.-петр. эф.); из 20 *г* **XX** получают 2-аминофенил-3,4-диметоксибензиловый эфир, выход 14 *г*, т. пл. 81° (из бзл.); ацетат, т. пл. 103°; из **XXI** получают 2-амино-4,5-диметоксифенилбензиловый эфир, выход 45%, т. пл. 75° (из хлф.-петр. эф.); и из 10 *г* **XXII** образуется 2-аминофенил-4-метоксибензиловый эфир, выход 6,5 *г*, т. пл. 103° (из хлф.-петр. эф.); ацетат, т. пл. 126°. 20 *г* ХГ *о*-аминофенилбензилового эфира суспендируют в 400 *мл* 2 н. H_2SO_4, диазотируют 15 мин. при 0° 6 *г* $NaNO_2$ в 25 *мл* воды, добавляют 4 *г* Cu-порошка и выделяют **I**, т. кип. 138—141°/2,5 *мм*; аналогично из 20 *г* ХГ 2-амино-4-хлорфенилового эфира получают **II**, выход 8 *г*, т. пл. 47° (из CH_3OH); из 10 *г* ХГ **XXV** получают **III**, выход 2,4 *г*, т. кип. 98—101°/0,01 *мм*; из 15 *г* **XXIV** образуется **IV**, выход 5 *г*, т. кип. 122—124°/1 *мм*; из 3 *г* **XXVI** получают **V** (непосредственно окислен в **XV**, выход 1,4 *г*, т. пл. 143°). 1 *г* **I** в 20 *мл* CH_3COOH нагревают 1 час с 1 *г* CrO_3, экстрагируют эфиром и получают **XI**, выход 0,4 *г*, т. пл. 95°, или 1 *г* **I** кипятят с 1,5 *г* $KMnO_4$ в 100 *мл* ацетона и получают 0,6 *г* **XI**; аналогично из **III** получают **XIII**, выход 55%, т. пл. 164° (из сп.); из **IV** образуется **XIV**, и из **II** получают **XII**, т. пл. 181° (из CH_3COOH), или осторожно нагревают смесь 40 *г* *о*-$HOOCC_6H_4N_2 \cdot HSO_4$ (XXVIII) и 40 *г* *п*-хлорфенола (XXIX), добавляют еще 40 *г* **XXIX**, нагревают до прекращения выделения N_2 и выделяют **XII**, выход 10,5 *г*, аналогично из 18 *г* **XXVIII** и *п*-крезола (XXX) получают **XIV**, выход 17,1 *г*, т. пл. 134° (из CH_3OH); из 31 *г* 5-бром-**XXVIII** и **XXX** получают 8-бром-**XIV**, выход 10,4 *г*, т. пл. 172° (из сп.), и из 27,6 *г* 3,5-дибром-**XXVIII** и 12 *г* **XXX** образуется 8,10-дибром-**XIV**, выход 5,5 *г*, т. пл. 184° (из сп.). 2-метокси-**XIV** получают по описанному методу (Cahna, J. Chem. Soc., 1933, 1400), т. пл. 166—168° (из CH_3OH), аналогично (из 2-метокси-4-метилфенола) получают 4-метокси-**XIV**, выход 23%, т. пл. 207—208° (из сп.). 18 *г* **XXVIII** разлагают в 40 *г* *п*-изопропилфенола и получают 8-изопропил-XI, выход 5,4 *г*, т. пл. 128—129° (из CH_3OH). 6 *г* **XII** в 1500 *мл* эфира восстанавливают 1 час 2 *г* $LiAlH_4$ в эфире и получают 5-хлор-2-окси-2'-(оксиметил)-дифенил (XXXI), выход 5,7 *г*, т. пл. 104—106° (из бзл.-петр. эф.); ди-*п*-нитробензоат (ДНБ), т. пл. 122—123°. 5 *г* **XXXI** насыщают HBr в 120 *мл* сухого C_6H_6 и получают бромид XXXI (XXXII), выход 4,75 *г*, т. пл. 85—87° (из петр. эф.); фенилуретан, т. пл. 150°. 3 *г* **XXXII** обрабатывают 3 *мл* 1 н. KOH в CH_3OH, извлекают эфиром, промывают водн. р-ром KOH и получают **II**. К C_6H_5MgBr (из 4,5 *г* C_6H_5Br) добавляют 1 *г* **XII** в 50 *мл* C_6H_6, фильтруют, упаривают и получают **VII**, выход 1,1 *г*, т. пл. 197° (из сп.). 1 *г* **I** в 50 *мл* $CHCl_3$ озонируют 30 мин., упаривают и получают **VIII**, выход 0,08 *г*, т. пл. 186° (из лед. CH_3COOH) или экспонируют 6 дней на воздухе 1 *г* **I** в CH_3COOH и получают **VIII**. 1,5 *г* **II** в 70 *мл* лед. CH_3COOH оставляют на воздухе 8 дней, фильтруют и получают **IX**, выход

1,05 *г*, т. пл. 196° (разл.; из этилацетата), из маточного р-ра выделяют 0,15 *г* **XII.** H_2O_2 окисляют р-р II в CH_3COOH до XII, выход 18%. 0,5 *г* **II** в 30 *мл* CH_3COOH нагревают 50 час. при 120° с C_6H_5CHO, хроматографируют и получают **XII**, выход 0,3 *г*. 0,5 *г* IX в 25 *мл* диэтилового эфира диэтиленгликоля восстанавливают $LiAlH_4$ 6 час. при 120° и получают **XII**, выход 0,18 *г*, или кипятят 5 мин. 0,1 *г* **IX** в 25 *мл* C_5H_5N с избытком $(CH_3CO)_2O$, хроматографируют на Al_2O_3 и получают XII. К кипящему р-ру 0,5 *г* **IX** в 80 *мл* CH_3COOH добавляют за 4 часа 0,5 *г* Zn-пыли и избыток $(CH_3CO)_2O$, извлекают эфиром и получают ди-(2-хлорпиранил-6-овый) эфир (**XXXIII**), выход 0,05 *г*, или выливают на лед р-р 0,5 *г* **IX** в 20 *мл* H_2SO_4, извлекают C_6H_6, хроматографируют на Al_2O_3 и получают XXXIII, выход 0,2 *г*, т. пл. 232°. 1 *г* **IV** озонируют 30 мин. в 20 *мл* $CHCl_3$ и получают **X**, выход 0,05 *г*, или экспонируют на воздухе р-р 1,25 *г* **IV** в 100 *мл* CH_3COOH и получают **X**, выход 0,87 *г*, т. пл. 185°, и XIV, выход 0,07 *г*, т. пл. 134—135°. Из 0.5 *г* X получают аналогично **XXXIII** ди-(2-метилпиранил-6-овый) эфир, выход 0,17 *г*, т. пл. 200° (из этилацетата). К смеси 1 *г* **XVIIa** и 1,1 *г* этилового эфира 2-оксоциклогексанкарбоновой к-ты добавляют на холоду 2 *мл* конц. H_2SO_4, через 24 часа выливают в лед и получают 7,8,9,10-тетрагидро-**XVI** (**XXXIV**), выход 0,6 *г*, т. пл. 182° (из сп.). 4,7 *г* диазониевой соли из XXVII при разложении дают **VI**, который окисляют $KMnO_4$ в XVI, или дегидрируют 0,2 *г* **XXXIV** посредством Pd/C (230°, в N_2), сублимируют и получают XVI, выход 0,1 *г*, т. пл. 177° (из CH_3OH). К р-ру C_6H_5MgBr (из 1,55 *г* C_6H_5Br) в эфире добавляют за 30 мин. р-р 1 *г* XII в эфире, разлагают льдом и HCl, извлекают эфиром, упаривают, насыщают HCl, добавляют 60%-ную $HClO_4$ и получают перхлорат 2-хлор-6-фенилпиранила-6, выход 1,1 *г*, т. пл. 250° (из лед. CH_3COOH), взрывается при т-ре ~ 250°. 11,5 *г* **XXXIV** в 300 *мл* эфира восстанавливают 4 *г* $LiAlH_4$ и получают 3′,4′,5′,6′-тетрагидро-2-окси-2′-оксиметил-4-метоксидифенил, т. пл. 81° (из петр. эф.-CH_3OH), ДНБ, т. пл. 126°. 6 *г* XIV восстанавливают действием $LiAlH_4$, в результате чего получают 2-окси-2′-оксиметил-5-метилдифенил, выход 5,5 *г*, т. пл. 94—95° (из бзл.), ДНБ, т. пл. 137—138°. Л. Виноград

67508. Относительная стабильность 5,8- и 5,6-диоксифлаванонов. Келли, Филбин, Уилер (Relative stability of 5:8- and 5:6-dihydroxyflavanones. Kelly B., Miss, Philbin E. M., Mrs, Wheeler T. S.), Chemistry and industry, 1958, № 9, 262 (англ.)

Показано, что 5,7,8-(I) и 5,6,7-триметоксифлаваноны не изомеризуются при деметилировании $AlCl_3$ в эфире, превращаясь в 5-окси-7,8-диметокси-(т. пл. 99—100°) и 5-окси-6,7-диметокси-(т. пл. 146—147°)-флаваноны. При деметилировании I $AlCl_3$ в $C_6H_5NO_2$ и последующем частичном метилировании $(CH_3)_2SO_4$ и K_2CO_3 в ацетоне получена неразделимая смесь. При исчерпывающем метилировании соединения, полученного при циклизации HBr и CH_3COOH 1′-окси-2′,3′,5′-триметокси- или 5′-окси-2′,3′,4′-триметоксихалконов образуется 2′,3′,4′,6′-тетраметоксихалкон и I. Д. Витковский

67509. Исследование в ряду хроманона-4. III. Алкилирование и бромирование хроманонов; превращение в хромоны. Колонж, Гийо (Étude sur les chromanones-4. III. Alcoylation et bromuration des chromanones; passage aux chromones. Colonge J., Guyot A.), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 3, 329—334 (франц.)

Хроманон-4 (I) не метилируется CH_3J и $NaNH_2$, но в присутствии *трет*-$C_5H_{11}ONa$ в смеси ксилола с эфиром CH_3J метилирует I в 3-метилхроманон-4, выход 15%, т. кип. 154°/40 *мм*, семикарбазон (СК), т. пл. 238° (из сп.), оксим, т. пл. 153° (из воды); аналогично из 3-метил- и 5,6-бензохроманонов-4 получены 3,6-диметил-[выход 18%, т. кип. 156°/25 *мм*, т. пл. 34° (из разб. сп.), СК, т. пл. 233°] и 3-метил-5,6-бензо-[выход 4%, т. кип. 185—195°/7 *мм*, т. пл. 42,5° (из диоксана), СК, т. пл. 271° (из разб. сп.)]-хроманоны-4. Прямое бромирование хроманонов 1 молем Br_2 в эфире (кипячение 2—3 часа, затем 16 час. при 20°) дает 3-бромхроманоны; при применении 2 молей Br_2 получаются 3,3-дибромпроизводные; этим путем получены R-3-бромхроманоны-4 (здесь и далее указаны R, выход в % и т. пл. в °C): H (**II**), 78, 70; 3-CH_3, 57, 40; 6-CH_3, 77,74; 7-CH_3, 48,89; 8-CH_3, 64, 90; 6-CH_2O, 60,93; 7-CH_3O, 58, 153; 7,8-бензо, 77, 116; 5,6-бензо, 76, 113. Получены также R-3,3-дибромхроманоны-4: H, 98, 72; 6-CH_3, 94, 119; 8-CH_3, 66, 106. Кипячением 45 мин. с избытком $(CH_3)_2NC_6H_5$ **II** превращен в хромон, т. пл. 57° (из воды), оксим (ОК), т. пл. 184° (из воды); при р-ции **II** с $NH(C_2H_5)_2$ или пиперидином (**III**) получаются легко гидролизуемые в хромон 3-диэтиламино-[выход 72%, т. пл. 76° (из воды)] и 3-пиперидино-[выход 86%, т. пл. 117° (из петр. эф.)]-хроманоны-4; также получен 6-метил-3-пиперидинохроманон-4, выход 65%, т. пл. 131° (из петр. эф.), гидролизуемый $(COOH)_2$ на холоду в 6-метилхромон (**IV**), выход 57%, т. пл. 88° (из воды), ОК, т. пл. 174° (из воды); 7-метил- и 8-метил-3-бромхроманоны-4 с $NH(C_2H_5)_2$ дают непосредственно с 56%-ным выходом 7-метил-(**V**) [т. пл. 73° (из воды), ОК, т. пл. 185° (из воды)] и 8-метил-(**VI**) [т. пл. 84° (из воды), ОК, т. пл. 107° (из воды)]-хромоны. При прямом бромировании хромона в CS_2 получены 2,3-дибромхроманон-4 (**VII**), выход 45%, т. пл. 104° (из петр. эф.), и в-во, т. пл. 65°, ошибочно описанное Арндтом как 3-бромхромон (**VIII**); действительный **VIII**, т. пл. 93° (из петр. эф.), синтезирован взаимодействием **VII** и **III** в эфире при 20° и восстановлен над Pd/C в спирте в **II**. При бромировании **IV** и **V** по Арндту получаются 6-метил-(**IX**) [выход 27%, т. пл. 94° (из петр. эф.)] и 7-метил-[выход 34%, т. пл. 89° (из петр. эф.)]-2,3-дибромхроманоны-4, превращенные (см. **VIII**) в 6-метил-3-бром-[т. пл. 101° (из петр. эф.)] и 7-метил-3-бром-[т. пл. 107° (из петр. эф.)]-хромоны; нагреванием **VIII** и **IX** с **III** без р-рителя получены 3-пиперидино-[т. пл. 124° (из сп.)] и 6-метил-3-пиперидино-[т. пл. 128,5° (из петр. эф.)]-хромоны. При бромировании **VI** в эфире образуется монобромпроизводное, т. пл. 112°, неустановленного строения, превращающееся при действии $NH(C_2H_5)_2$ в 8-метил-3-бромхромон-3, т. пл. 114° (из петр. эф.). Сообщение II см. РЖХим, 1958, 60951. Д. Витковский

67510. Реакция α-метилстирола с формальдегидом. Бетс, Эссен (The reaction of α-methylstyrene with formaldehyde. Beets M. G. J., Essen H. van), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 11, 1009—1020 (англ.)

Изучена р-ция стирола (**I**) и α-метил-I (**II**) с CH_2O в присутствии H_2SO_4. Установлено, что из **II**, кроме 4-метил-4-фенилдиоксана-1,3 (**III**), при большом избытке CH_2O и высокой конц-ии к-ты образуются также 4-фенил-2,3-дигидро-6Н-пиран (**IV**), 9-фенил-1,3,6-триоксадекагидронафталин (**V**), по-видимому, 4-фенил-4-γ-оксипропилдиоксан-1,3 (**VI**) и 4-фенил-4-(1,3-диоксанил-5)-диоксан-1,3 (**VII**). Из **I** в этих условиях выделены 4-фенилдиоксан-1,3 (**VIII**), а также 4-фенил-5-оксиметилдиоксан-1,3 (**IX**). При взаимодействии с CH_2O **IV** превращается в **V** (выход 46%), который легко может быть восстановлен в 4-фенил-3-оксиметилтетрагидропиран (**X**). Предполагается, что образование **IV—VII** и **IX** идет через промежуточные непредельные соединения, возникающие в результате внутримолекулярных перегруппировок. К смеси 6 мо-

лей 35%-ного р-ра CH_2O, 120 *г* H_2SO_4 и 6 молей $(CH_2O)_3$ при 90° постепенно добавляют 2 моля **II**, нагревают еще 2 часа и выделяют 12 *г* **II** и 322 *г* смеси, разделяемой перегонкой на фракции: А) 88—93°/3 *мм*, Б) 125—150°/3 *мм*, В) 158—181°/3 *мм*. Из А выделен **III**, т. пл. 39° (из петр. эф.), из Б выделен **V**, т. пл. 125,3—125,7° (из сп.), из В выделен **VII**, т. пл. 87,5—87,7° (из сп.). Маточные р-ры и промежуточные фракции обрабатывают H_3BO_3, чем достигается отделение **VI** от **III**, **V** и **VII**; выход **VI** 14,6%, т. кип. 155°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5417, d_4^{20} 1,1676; 3,5-динитробензоат (ДНБ), т. пл. 120—121° (из сп.); общий выход **III**, **V**, **VII** 6,7, 13,8 и 11,4% соответственно. Из 4 молей **II**, 8 молей 35%-ного CH_2O, 2,7 моля $(CH_2O)_3$ и 160 *г* H_2SO_4 (3,5 часа, 90°) получены 3,4% **IV**, т. пл. 62—62,5° (из сп. и петр. эф.), 10,1% **III**, 5,8% **V**, 8,0% **VI** и 1 *г* **VII**. Гидрированием в спирт. р-ре над PtO_2 **IV** может быть превращен в дигидро-**IV**, т. пл. 46—47° (из петр. эф.). К 0,1 моля **V** в 100 *мл* толуола и 0,2 моля $(изо\text{-}C_4H_9)_2CHOH$ (**XI**) добавляют 0,4 *ат* Na, кипятят 2,5 часа, добавляют **XI** (2 × 5 *г*) с интервалом 4 часа; полученную смесь изомеров **X** (19,98 *г*) не удается разделить ни через бензоаты (т. пл. 99,5—99,9° и 87,4—88,1°), ни через ДНБ (т. пл. 108,7—109,3°). **VII** восстанавливают аналогично **V** и выделяют, по-видимому, 3-фенил-3-(1,3-диоксанил-5)-пропанол-1, т. кип. 175—176°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5360, бензоат, т. пл. 80,1—80,6° (из сп.). 3 моля **I** обрабатывают CH_2O [6 молей, $(CH_2O)_3$ 12 молей и 180 *г* H_2SO_4] и выделяют 60,3% **VIII** и 73,5 *г* масла, т. кип. 150—160°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5250—1,5270, из которого после очистки через борный эфир получают бензоат, **IX**, т. пл. 91,6—92,0° (из сп.). Приведены кривые УФ-спектров **IV**, **V** и **VII**.

И. Леви

67511. Некоторые наблюдения над реакцией Вюрца, осуществляемой с железом в водных средах. **Б ы у Х о й, Л а в и** (Quelques observations sur les réactions de Wurtz réalisée avec le fer en milieu aqueux. B u u-H o i N. P., L a v i t D e n i s e), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 3, 292—294 (франц.)

Метод Вюрца с применением порошка Fe в водн. среде дает хорошие результаты в синтезах 3,4-ди-(тиенил-2)-(**I**) и 3-,4-ди-(2-метил-5-изопропил-4-метоксифенил)-(**II**)-гексанов и 4,4′-диметоксидибензила (**III**), 3-(α-хлорпропил)4-метоксианизол реагирует в этих условиях нормально, образуя продукт, т. пл. 243—245°/13 *мм*, но 4-(α-хлорпропил)-3-метоксианизол разлагается при образовании и дает неидентифицированное в-во, т. пл. 220° (из циклогексана). Нитрованием **I** смесью HNO_3 (*d* 1,49) и CH_3COOH при ∼ 0° получен 3,4-ди-(5-нитротиенил-2)-гексан, т. пл. 178° (из сп.). Указано, что в-во с т. пл. 157°, описанное как *мезо-бис*-3,4-(3,5-дихлор-4-метоксифенил)-гексан (**IV**) (см. РЖХим, 1953, 356), не является таковым; действительный **IV** имеет т. пл. 183°. В 62 *г* 2-(α-оксипропил)-тиофена пропускают (—5°, 1 час) HCl, продукт постепенно вливают при 90—95° в смесь 1 *л* воды с 50 *г* активированного порошка Fe, и извлекают C_6H_6 **I**, выход 12 *г*, т. кип. 162—166°/13 *мм*. Аналогично из 4-(α-оксипропил)-3-метил-6-изопропиланизола получают **II**, т. пл. 165° (из сп.), а из анисового спирта получают **III**, т. пл. 125° (из сп.), и побочное в-во, т. кип. 225—230°/13 *мм*, т. пл. 35°, неустановленного строения.

Д. Витковский

67512. Новый синтез N-метилпролинола. **Л у к е ш, Ч е р в и н к а** (Nová příprava N-methylprolinolu. L u k e š R u d o l f, Č e r v i n k a O t a k a r), Chem. listy, 1957, 51, № 11, 2144—2145 (чешск.)

Раствор 0,1 моля N-метиламида 1-метилпирролкарбоновой-2 к-ты (см. Khotinsky E., Epifanowa T., Bull. Soc. Chim. France, 1925, [4], 37, 548) в 50 *мл* лед. CH_3COOH и 15 *мл* конц. HCl гидрируют над 0,2 *г* PtO_2 при ∼ 20° и нормальном давлении до поглощения 1 *экв* H_2, прибавляют еще 0,1 *г* PtO_2 и 10 капель 5 %-ного р-ра $FeCl_3$ и гидрируют до конца; получают хлоргидрат N-метиламида гигриновой к-ты (**I**, **II** к-та), выход 74%, т. пл. 122—125° (из сп.-эф.); пикрат, т. пл. 214° (из воды). Р-р 13,2 *г* **I** в 200 *мл* разб. HCl (1 : 1) кипятят 15 час., упаривают, прибавляют 50 *г* $Ba(OH)_2$, отгоняют NH_2CH_3 с водяным паром, удаляют Ba при помощи H_2SO_4 и упаривают; получают 9 *г* неочищ. хлоргидрата **II**, т. пл. 188° (из сп.). При этерификации р-ром HCl (газа) в спирте получают этиловый эфир **II** (**III**), выход 73,3%, т. кип. 71—79°/9 *мм*. К 0,7 *г* $LiAlH_4$ в 75 *мл* эфира прибавляют по каплям 2 *г* **III**, кипятят 2 часа, обрабатывают водой и р-ром NaOH, перегоняют с водяным паром, дистиллят нейтрализуют 22,8 *мл* 0,5 н. HCl, упаривают, подщелачивают и извлекают эфиром; получают N-метилпропинол, выход 1,2 *г*, т. кип. 62—63°/10 *мм*; пикрат, т. пл. 173° (из этилацетата); кислый стифнат, т. пл. 190° (из воды).

Václav Holeyšovsky

67513. Синтез 1,3-диметилпирролидона-2 и 1,3,3-триметилпирролидона-2. **Л у к е ш, Д е д е к** (Synthesa 1,3-dimethylpyrrolidonu-(2) a 1,3,3-Trimethyl-pyrrolidonu-(2). L u k e š R u d o l f, D ě d e k V á c l a v), Chem. listy, 1957, 51, № 11, 2139—2142 (чешск.)

Омылением (KOH в спирте) и декарбоксилированием (J. Amer. Chem. Soc., 1896, 69, 161) этилового эфира метил-(β-феноксиэтил)-малоновой к-ты, т. кип. 177—182°/6 *мм* (Agams R., Rogers E. F., J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 228) получают α-метил-γ-феноксимасляную к-ту, выход 90%, т. кип. 160—165°/4 *мм*, т. пл. 78—79°. Последнюю нагревают 10 час. с 48%-ной HBr, продукт растворяют в KOH, насыщают CO_2, промывают эфиром, упаривают, кипятят 3 часа с HBr (к-той) и экстрагируют эфиром; получают α-метил-γ-бутиролактон (**I**), выход 90%, т. кип. 103—105°/40 *мм*. Смесь **I** и жидкого NH_2CH_3 нагревают 3 часа в автоклаве при 270—290°, обрабатывают р-ром HCl (газ) в эфире и подщелачивают K_2CO_3; получают 1,3-диметилпирролидон-2 (**II**), т. кип. 202—203°, $n^{20}D$ 1,4632, d_4^{20} 0,9906. Кипячением смеси $C_6H_5OCH_2CH_2Br$ и $(CH_3)_2CHCN$ с $NaNH_2$ в C_6H_6 получают α,α-диметил-γ-феноксибутиронитрил (**III**), т. кип. 148—149°/5 *мм*, т. пл. 39—40°. Из последнего описанным выше образом получают α,α-диметил-γ-феноксимасляную к-ту, выход 91,5%, т. пл. 87—88°, и α,α-диметил-γ-бутиролактон (**IV**), выход 93%, т. кип. 92,5—93,5°/27 *мм*, 100—101°/30 *мм*, 198—199°/744 *мм*, 196—197°/741 *мм*. **IV** получают таким же способом непосредственно из **III**, выход 91%. Из **IV**, как описано для **II**, получают 1,3,3-триметилпирролидон-2, выход 93,5%, т. кип. 87°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4568.

Jan Kovář

67514. Восстановление хлоргидратов Δ²-пирролинов муравьиной кислотой. **Л у к е ш, Д е д е к** (Redukce hydrochloridů Δ²-pyrrolinů kyselinou mravenčí. L u k e š R u d o l f, D ě d e k V á c l a v), Chem. listy, 1957, 51, № 11, 2082—2085 (чешск.)

Действием HCOOH на хлоргидраты алкил-Δ²-пирролинов или 2-алкилиденпирролидинов синтезированы соответствующие алкилпирролидины. Р-ция имеет стереоспециф. характер; напр., при восстановлении хлоргидрата 1,3-диметил-2-пропил-Δ²-пирролина получен только один из двух возможных диастереоизомерных 1,3-диметил-2-пропилпирролидинов (**I**), а именно изомер, тождественный с гидрированным *дес*-основанием гелиотридана. Хлоргидрат ненасыщ. основания нагревают с 98%-ной HCOOH и HCOOK при 150—160° до прекращения выделения CO_2 (4—8 час.), подщелачивают, перегоняют с водяным паром, дистиллят нейтрализуют HCl (к-той) и осаждают пикратом натрия. Для получения свободного основания обрабатывают Na_2CO_3 и перегоняют с водяным паром. Описанным

способом получены (приведены в-во, выход в %, т. кип. в °C/744 *мм*, $n^{20}D$, т. пл. в °C пикрата): 1-метил-2-этилпирролидин, 98, —, —, 170—171; 1-метил-2-изопропилпирролидин, 78, 138—139, 1,4382, 179—180; 1,3-диметил-2-изопропилпирролидин, 77, —, —, 180—181; I, 76, 162—164, 1,4395, 211—212; 1,2,3,3-тетраметилпирролидин, 80,5, —, —, 249—250; 1,3,3-триметил-4-этилпирролидин, 91,6, —, —, 224—225. Jan Kovář

67515. **Индол и производные индола. I. Образование индола при реакции ацетилена с анилином. II. Влияние тетраэтилсвинца. Хориипэ** (Horiie Shigeki), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 8, 1171—1174; № 12, 1795—1797 (японск.)

I. С целью выяснения механизма р-ции и разработки промышленного метода синтеза индола (I) изучена р-ция между анилином (II) и ацетиленом (III). В присутствии катализаторов $[(CH_3COO)_2Zn$, $(CH_3COO)_2Cd$, $Zn_3(PO_4)_2$, $Cd_3(PO_4)_2$, $HgSO_4$ и $CuCl_2]$ при р-ции III (скорость проведения 0,3—0,35 *л/мин.*) с II (скорость проведения 1—1,5 *мл/мин.*) I не образуется, а выделяют хинальдин, выход от 9,2% $[(CH_3COO)_2Zn$, 500°] до 22,3% $[Zn_3(PO_4)_2$, 300°]. Без катализаторов I образуется при т-ре выше 400°, наибольший выход I (18%) получен при 700°, отношении III : II = 0,6, при одновременном проведении CO_2 со скоростью 45 *л/час*, скорости подачи II 300 *мл/час* и скорости подачи III 45 *л/час*. Изучено пиролитич. разложение II и III; пиролиз III начинается при 400° и при 700° достигает 98%, пиролиз II начинается при 520° и при 700° составляет 85%. На основании этого образование I и других продуктов — хинолина, β-нафтиламина, карбазола, пиррола — объяснено радикальными р-циями, развивающимися при высоких т-рах. Механизм образования I неясен. С целью проверки предположения о роли N-виниланилина в процессе образования I изучено поведение S-винилтиофенола (IV) при высоких т-рах. IV получен при проведении смеси III (скорость 0,4 *л/мин.*) и тиофенола (скорость 0,5 *г/мин.*) над $(CH_3COO)_2Zn$ при 200°, выход 70—71%, т. кип. 195—197°. При проведении IV в токе N_2 со скоростью 0,5 *г/мин*. Через железную трубку при 600° получено немного тионафтена (V), при проведении в тех же условиях р-ции между III и IV получен также V и немного $C_6H_5SCH_2CH_2SC_6H_5$.

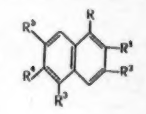
II. Добавка 0,15 мол.% $(C_2H_5)_4Pb$ при р-ции II с III приводит к увеличению кол-ва I, образующегося при 400°, в 2,6 раза. Л. Яновская

67516. **Действие перекиси водорода на 2-метил-3-(β-диэтиламиноэтил)-индол. Гао И-шэн** (Kao Yee-sheng), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 4, 287—290 (кит.; рез. англ.)

Исследовано действие H_2O_2 на 2-метил-3-(β-диэтиламиноэтил)-индол (I). 3%-ная H_2O_2 не окисляет I. При действии 10%-ной H_2O_2 на I образуется, вероятно, N-окись 2,3-диокси-2,3-дигидро-I, т. пл. 129° (разл.). При конц-ии $H_2O_2 > 15\%$ окисление I приводит к $2\text{-}CH_3CONHC_6H_4COCHOCH_2$, т. пл. 126—127° (монофенилгидразон, т. пл. 226—227°), который образуется, вероятно, в результате изомеризации промежуточного $2\text{-}CH_3CONHC_6H_4COCH_2CHO$. А. Гуревич

67517. **Хиноны. Часть XI. Реакция 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона с диоксинафталинами. Ачария, Тилак, Венкитесваран** (Quinone series. Part XI. Reaction of 2 : 3-dichloro-1 : 4-naphthoquinone with dihydroxynaphthalenes. Acharya R. V., Tilak B. D., Venkiteswaran M. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16, № 12**, B554—B557 (англ.)

Взаимодействием 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона (I) с диоксинафталинами (IIа—е) синтезирован ряд дибразанхинонов (III) и метиловых эфиров оксибензобразанхинонов (IV), являющихся кубовыми красителями, обладающими достаточной прочностью и субстантивностью к хлопчатобумажному волокну.



II неуказанные R = H; а $R^1 = R^2 = OH$; б $R = OH$; $R^2 = OCH_3$ в $R = R^2 = OH$; г $R = R^5 = OH$; д $R = R^4 = OH$; е $R^1 = OH$; $R^2 = OCH_3$

Конденсацией I с IIа, в — д синтезируют 1,2-1′,2′-(IIIа), 3,4-4′,3′-(IIIб), 1,2-4′,3′-(IIIв) и 1,2-3′,4′-дибразанхинон (IIIг) соответственно. Наряду с IIIа образуются небольшие кол-ва 2′-окси-1,2-бензобразанхинона (IVа). Строение IIIа и IIIб подтверждено встречным синтезом из I с IVа и 4′-окси-3,4-бензобразанхиноном (IVб) соответственно. Взаимодействием I с IIб получают метиловый эфир IVб. Для продукта конденсации эквимолярных кол-в I и IIг из двух возможных структур: 2′-окси-3,4-(IVв)- и 1′-окси-2,3-бензобразанхинона (IVг) выбрана первая на основании бо́льшей реакционной способности α-оксигруппы в IIг. Из I и IIе синтезирован метиловый эфир 4-окси-1,2-бензобразанхинон (IVд), т. пл. 295°. III и метиловые эфиры IV более субстантивны, чем сами IV. Смесь 2,4 *г* I, 0,8 *г* IIа и 25 *мл* C_5H_5N кипятят 4 часа и выделяют IIIа, выход 0,74 *г*, т. пл. > 360°, из фильтрата выделяют 0,75 *г* IVа и еще 0,3 *г* IIIа. Из 0,5 *г* I и 0,5 *г* IVа в 15 *мл* C_5H_5N получают 0,34 *г* IIIа. Из 2,27 *г* I и 1,7 *г* IIб в 10 *мл* C_5H_5N синтезируют метиловый эфир IVб, выход 1,8 *г*, т. пл. 300—301° (из C_6H_5Cl). 4-часовым кипячением смеси 4,5 *г* I, 0,8 *г* IIв и 25 *мл* C_5H_5N получают IIIб, выход 2,15 *г*, т. пл. > 360° (из $o\text{-}C_6H_4Cl_2$). Из 1 *г* IVб и 1 *г* I в 10 *мл* C_5H_5N получают 1,2 *г* IIIб. Из 4,5 *г* I, 0,8 *г* IIг и 10 *мл* C_5H_5N получают IIIв, т. пл. 347—348° (из $o\text{-}C_6H_4Cl_2$). Кипятят 4 часа смесь 2,27 *г* I и 1,6 *г* IIг в 15 *мл* C_5H_5N и выделяют IVв, выход 1,7 *г*, т. пл. 301—302° (из $C_6H_5NO_2$). При 60° метилируют 1 *г* IVв 5 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ в р-ре 1,5 *г* NaOH в 200 *мл* воды и получают метиловый эфир IVв, выход 0,75 *г*, т. пл. 255° (из бзл.). Из 4,5 *г* I и 0,8 *г* IIд синтезируют IIIг, выход 1,1 *г*, т. пл. > 360° (из $o\text{-}C_6H_4Cl_2$). Приведены свойства красителей. Часть X см. РЖХим, 1958, 60974.

Т. Краснова

67518. **Хиноны. Часть XII. Синтез красителей для ацетилцеллюлозы из 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона и хлоранила. Матхур, Тилак** (Quinone series. Part XII. Synthesis of cellulose acetate dyes from 2 : 3-dichloro-1 : 4-naphthoquinone and chloranil. Mathur M. S., Tilak B. D.), J. Scient. and Industr. Res., 1958, **BC17, № 1**, B33—B40 (англ.)

Продолжены синтезы красителей производных 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона (I). Р-цией хлорангидрида (II) 2,3-фталоилпирроколинкарбоновой-1 к-ты (III) с соответствующими спиртами в C_6H_6 получены додециловый [т. пл. 81—82° (из сп.)] и гексиловый [т. пл. 84° (из разб. сп.)] эфиры III, почти не отличающиеся по красящим свойствам от этилового эфира III; аналогично из II и этиленгликоля синтезирован диэфир, т. пл. 146—147° (из CH_3OH). Нагреванием II с додецил-, октадецил- и циклогексиламинами, пиперидином, морфолином, моно- и диэтаноламинами, ω-оксиэтиламином, *n*-анизидином, *n*-фенетидином, ω-окси-*n*-фенетидином и *n*-аминоацетанилидом получены соответствующие амиды III, т. пл. 143° (из сп.), 135—136° (из сп.), 219° (из бзл.), 255° (из сп.), 279° (из бзл.), 219—220° (из бзл.), 244° (из ацетона), 230° (из ацетона), 248—249° (из бзл.), 246° (из бзл.), 253° (из сп.) и 340—341° (из $o\text{-}Cl_2C_6H_4$); последний гидролизован в основание, т. пл. 331—332° (из $o\text{-}Cl_2C_6H_4$). Кипячением I с 4-метил-(IV) или 4-карбэтокси-(V)-пиридинами в спирте получены бетаины 3-(4-метилпиридиний)-

[т. пл. 298—299° (разл.; из сп.)] и 3-(4-карбэтоксипиридиний)-(VI) [т. пл. 275—276° (из сп.)]-2-окси-1,4-нафтохинонов. I конденсирован с ацетоуксусным эфиром (VII) и IV или V в спирте в 1-карбэтокси-7-метил-[т. пл. 186—187° (их толуола)] и 1,7-дикарбэтокси-(VIII) [т. пл. 186—187° (из сп.)]-2,3-фталоилпирроколины. При аналогичной р-ции I с этилцианацетатом или ацетилацетоном и V получены 1-циан-[т. пл. 272—273° (из o-$Cl_2C_6H_4$)] и 1-ацетил-[т. пл. 210—211° (из CH_3COOH)]-7-карбэтокси-2,3-фталоилпирроколины. VIII гидролизован водно-спирт. р-ром щелочи в 1,6-дикарбокси-2,3-фталоилпирроколин (диморфолид, т. пл. 312—313°), декарбоксилированный нагреванием с хинолином и порошком Cu в 2,3-фталоилпирроколин, т. пл. 239—240° (из бзл.); VI гидролизован в к-ту, т. пл. 358—359° (из CH_3COOH). Для выяснения влияния введения дополнительных атомов N на свойства красителей I конденсирован с 2-аминопиридином, 2-аминопиримидином и меламином в абс. спирте (кипячение 3, 24 и 50 час.) в 2,3-фталоил-1-аза-[т. пл. 297—298° (из бзл.)], 2,3-фталоил-1,7-диаза-[т. пл. 323—324° (из C_6H_5Cl)] и 2,3-фталоил-5,7-диамино-1,6,8-триаза-(не плавится до 360°)-пирроколины. Из I и N-этил-*n*-толуидина в спирте и из I и ω-оксо-*n*-фенетидина в C_6H_6 в присутствии поташа получены 3-(N-этил-*n*-толуидино)-[т. пл. 105° (из разб. сп.)] и 3-(ω-окси-*n*-фенетидино)-[т. пл. 198° (из сп.)]-2-хлор-1,4-нафтохиноны. Изохинолин конденсирован с I и VII в спирте в 1-карбэтокси-7,8-бензо-2,3-фталоилпирроколин, т. пл. 240° (из бзл.). Кипячением 4 часа хлоранила, V и VII в спирте синтезированы 3,5,9,11-тетракарбэтоксибензо-(1,2-b,4,5-b′)-[т. пл. 253—254° (из ацетона-бзл.)] и 3,5,7,9-тетракарбэтоксибензо-[1,2-b,5,4-b′]-[т. пл. 304° (из o-$Cl_2C_6H_4$)]-дипирроколин-6,12-хиноны. Получены диморфолид и ди-(β-оксиэтил)-амид бензо-(1,2-b,4,5-b′)-дипирроколин-6,12-хинондикарбоновой-5,11 к-ты. Приведены таблицы, характеризующие свойства и прочность синтезированных красителей. Л. Щукина

67519. Продукты конденсации циклических 1,2-дикетонов с бензилиден-*бис*-пиперидином и их спектроскопические свойства. Леонард, Литл, Кресги (Condensation products of cyclic 1,2-diketones with benzylidene-*bis*-piperidine and their spectral properties. Leonard Nelson J., Little John C., Kresge A. Jerry), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 24, 6436—6442 (англ.)

Исследована конденсация циклоалкандионов-1,2 (**Iа—ж**) с бензилиден-*бис*-пиперидином (**II**). При этой р-ции из Iа—г получены дибензилидендикетоны (**IIIа—г**). Наряду с **IIIб—г** выделены также небольшие кол-ва диаминодикетонов (**IVб—г**). Последние, вероятно, являются промежуточными продуктами, которые отщепляют пиперидин (**V**) и превращаются в соответствующие III. Главными продуктами конденсации Iд—ж с II являются (**IVд—ж**). Устойчивость **IVд—ж**, очевидно, связана с их малой растворимостью, препятствующей дезаминированию в условиях

I R = R′ = H; III R + R′ = C_6H_5CH; IV R = H, R′ = фенил-(пиперидил-1)-метил; а n = 7, б n = 9, в n = 10, г n = 11, д n = 12, е n = 13; ж n = 14; VIа n = 7, б n = 10, в n = 13, г n = 14

р-ции. Однако дезаминирование можно легко осуществить нагреванием IV с р-ром CH_3COOH в CH_3OH. При синтезе IIIа, в, е, ж в очень небольшом кол-ве выделены соединения, которым на основании аналитич. данных и спектроскопич. исследований приписано строение диальдолей (**VIа—г**), образовавшихся, по-видимому, в результате аутоконденсации **I**. Из **Iа** по описанному ранее методу (РЖХим, 1954, 32015) получают **IIIа**, выход 23%, т. пл. 188—189° (из 85%-ной CH_3COOH). 2 моля **V** прибавляют к 1 молю C_6H_5CHO в циклогексане, удаляют воду азеотропной отгонкой и полученный II конденсируют с **Iа** в эфирном р-ре (9 дней, ~ 20°). Образуется **VIа**, выход 8%, т. пл. 220—221° (разл.; из CH_3COOH-этилацетата). 13,4 ммоля **Iб** и 27,1 ммоля **II** в 50 *мл* абс. спирта выдерживают 1 неделю при ~ 20°, охлаждают и отфильтровывают **IVб**, выход 8%, т. пл. 177—178° (разл.; из этилацетата); фильтрат кипятят 3 часа и выделяют **IIIб**, выход 29%, т. пл. 109—110° (из этилацетата). 18 *мг* **IVб** кипятят 3 мин. с 2 *мл* 50%-ной CH_3COOH в CH_3OH и получают **IIIб** с выходом 83%. Из 44 ммолей **Iв** и 89 ммолей **IIв** 110 *мл* абс. спирта (7,5 дней, ~ 20°) получают **IIIв**, выход 80%, т. пл. 139—140° (из этилацетата) и из фильтрата реакционного р-ра через 2 недели выделяют **IVв**, т. пл. 188—188,5° (из этилацетата). **IVв** дезаминируют аналогично **IVб**, выход **IIIв** 61%. В одном из опытов по синтезу **IIIв** выделено 0,08% **VIб**, т. пл. 245—245,5° (из CH_3COOH-этилацетата). 0,25 моля **Iв**, 0,6 моля C_6H_5CHO, 1 *мл* **V** и 400 *мл* спирта кипятят 23 часа в токе N_2 и получают 39 *г* смеси кристаллов, содержащей по данным ИК-спектра 33% **IIIв** и 67% 3-бензилиден-**Iв** (**VII**), т. пл. 104—105° (из сп.). Для доказательства строения 25 *мг* **VII** конденсируют с 12,6 *мг* C_6H_5CHO в 2 *мл* абс. спирта в присутствии ~12 *мг* **V** и 12 *мг* CH_3COOH (2 недели); выход **IIIв** 40%. **IIIв** не дает семикарбазона, фенилгидразона и не конденсируется с o-$C_6H_4(NH_2)_2$, образует моно-2,4-динитрофенилгидразон (моно-ДНФГ), т. пл. 178—179° (из этилацетата-сп.). 5,8 ммоля **IIIв** гидрируют в этилацетате (25°, 3 *ат*) над Pt (из PtO_2) и получают 3,10-дибензил-**Iв** (**VIII**), выход 30% (неочищ.), т. пл. 93—94° (из CH_3OH). Восстановление 2,91 ммоля **IIIв** действием $LiAlH_4$ в эфире приводит к 3,10-дибензилиденциклодекандиолу-1,2 (**IX**), выход 75%, т. пл. 136,5—137,5°. По описанному ранее методу (РЖХим, 1956, 54345) получено 3,5-динитробензоильное производное себакоина, выход 75%, т. пл. 98—99° (из CH_3OH-воды). **IIIв** (5,95 ммоля) конденсируют (~20°, 10 дней) с различными альдегидами (12,5 ммоля) в абс. спирте (10 *мл*) в присутствии **V** и CH_3COOH (по 0,1 *мл*) и получают (указано соединение, выход в %, т. пл. в °С): 3,10-дианисилиден-**Iв** (**X**), —, 179—180 (из этилацетата), наряду с 3-анисилиден-**Iв** (**XI**), т. пл. 100—101° (из сп.); 3,10-ди-(*n*-изопропилбензилиден)-**Iв** (**XII**), 47, 148—149 (из этилацетата); 3,10-ди-(*м*-метилбензилиден)-**Iв** (**XIII**), 47, 134,5—136,5 (из этилацетата); 3-(*n*-диметиламинобензилиден)-**Iв** (**XIV**), 37, 126—127 (из сп.); 3,10-ди-(*n*-метилбензилиден)-**Iв** (**XV**), 77, 161—162 (из этилацетата-сп.). 9,4 ммоля **Iг**, 24,2 ммоля **II**, 0,5 *мл* **V** и 15 *мл* абс. спирта кипятят 15 час., отделяют 2,22 *г* осадка (А) с т. пл. 145—180°, к фильтрату добавляют 0,6 *мл* CH_3COOH и 0,96 ммоля C_6H_5CHO, нагревают 12 час. и извлеченный эфиром продукт конденсации и осадок А кипятят 10 мин. с 50%-ной CH_3COOH в CH_3OH; выход **IIIг** 60%, т. пл. 158—159° (из этилацетата). При кипячении (6 час.) 9,12 ммоля **Iг** с 25 ммолями **II** и 0,5 *мл* **V** в 25 *мл* абс. спирта в токе N_2 образовался **IVг**, выход 22% (неочищ.), т. пл. 195,5—196° (разл.; из этилацетата). Дезаминирование неочищ. **IVг** привело к **IIIг** с примесью **IIIв**. Происхождение последнего объясняется тем, что служивший первоначальным исходным в-вом $Br(CH_2)_9Br$ содержал примесь $Br(CH_2)_8Br$. В связи с этим сделан вывод, что описанный ранее (см. ссылку выше) высокоплавкий «изо-

мер» $C_{25}H_{26}O_2$ представляет собой **IIIг**, а низкоплавкий «изомер» — неочищ. **IIIв**. Конденсацией **Iд** с **V** и C_6H_5CHO синтезирован **IVд**, т. пл. 202—203° (разл.; из этилацетата), из которого после кипячения со смесью CH_3COOH-CH_3OH (1 : 1) получен **IIIд**, выход 70%, т. пл. 93,5—94,5° (из абс. сп.). Из **Iе** и **II** в абс. спирте (∼ 20°, 9 дней) образовался **IVе**, выход 51%, т. пл. 188—189° (разл.; из этилацетата), который после дезаминирования дал **IIIе**, выход 64%, т. пл. 81—81,5° (из CH_3OH). При дезаминировании **IVе** в качестве побочного продукта выделен **VIв**, т. пл. 259—261° (из этилацетата). 4,45 ммоля **Iж**, 16 ммолей **II** и 0,5 *мл* пиперидина кипятят 1 день в 35 *мл* абс. спирта в токе N_2 и извлекают эфиром **IIIж**, выход 44%, т. пл. 109,5—110,5° (из этилацетата). 4,45 ммоля **Iж** и 19,4 ммоля **II** кипятят 22 часа в 30 *мл* абс. спирта в токе N_2, охлаждают и отфильтровывают **IVж**, выход 68%, т. пл. 185—185,5° (разл., из ацетона). При кристаллизации из этилацетата, содержащего 5% CH_3COOH, **IVж** дезаминируется и дает **IIIж**. В одном из опытов по конденсации **Iж** с **II** выделено немного в-ва, являющегося, по-видимому, не вполне чистым **VIг**, т. пл. 288,5—289° (из этилацетата). Из $Br(CH_2)_{10}COOC_2H_5$ и $C_6H_5CH_2CH(COOC_2H_5)_2$ синтезирован диэтиловый эфир α-бензилбрассиловой к-ты (**XVI**, **XVII** к-та), выход 51%, т. кип. 176—178°/0,2 *мм*, $n^{19}D$ 1,4802; дианилид **XVII**, т. пл. 145—146° (из CH_3OH). Ацилоиновой конденсацией **XVI** с последующим окислением продукта р-ции действием $(CH_3COO)_2Cu$ в CH_3COOH синтезирован 3-бензил-**Iе** (**XVIII**), т. кип. 139—140°, $n^{20}D$ 1,5244. **XVIII** нагревают с *о*-$C_6H_4(NH_2)_2$ в абс. спирте (2 часа) и получают производное хиноксалина, т. пл. 80,5—82° (из сп.). 100 *г* эфирного р-ра, содержащего 0,55 моля HCl, прибавляют к 0,5 моля 2,2-диметилпентанона-3 (**XIX**) в 570 *г* безводн. C_6H_6, при т-ре от —8 до —10° приливают за 1,5 часа р-р 0,55 моля C_4H_9ONO в 280 *г* абс. эфира, выдерживают 2,5 дня в рефрижераторе и выделяют 4-изонитрозо-**XIX** (**XX**), выход 82%, т. пл. 110,5—111,5° (из $C_{16}H_{14}$). **XX** действием $HONH_2 \cdot HCl$ в смеси спирта с пиридином превращают в диоксим 4,4-диметилпентандиона-2,3 (**XXI**-дикетон), т. пл. 183,5—184° (из водн. сп.). **XXI** синтезируют из **XX**, выход 26%, т. кип. 125—126°, $n^{20}D$ 1,4047, *бис*-ДНФГ, т. пл. 220,5—221,5° [из $HCON(CH_3)_2$]. Конденсацией **XXI** с C_6H_5CHO в присутствии **V** в кипящем спирте получают 1-фенил-5,5-диметилгексен-1-дион-3,4, выход 34%, т. кип. 66°/0,03 *мм*, $n^{19}D$ 1,5641. Приведены и обсуждены частоты в ИК-спектрах и положения полос в УФ-спектрах ($\lambda_{макс}$ и ε) соединений **IIIа—ж**, **VII**, 10-бензил-**VII**, **X—XV**, $CH_3COCH{=}CHC_6H_4N(CH_3)_2$, $(CH_3)_3CCOCOCH{=}CHC_6H_5$ и циннамила. Приведены также частоты в ИК-спектрах моно-ДНФГ **IIIв**, **IVб—ж**, **VIа—г**, **VIII**, **IX**, **XVI**, **XX** и **XXI**. Г. Браз

67520. **Реакции 2-бром-4-аминопиридина и 2-йод-4-аминопиридина с азотистой кислотой. Талик** (O reakcji 2-bromo-4-aminopirydyny i 2-jodo-A-aminopyrydyny z kwasem azotawym. Talik Tadeusz), Roczn. chem., 1957, 31, № 2, 569—578 (польск.; рез. нем.)

При р-ции с HNO_2 2-бром-(**I**) и 2-йод-(**II**) 4-аминопиридина, подобно 2-хлор-4-аминопиридину, образуют диазосоединения, способные к типичным для аромат. ряда превращениям. Из 2-бром-(**III**) и 2-йод-(**IV**) 4-цианпиридина при гидролизе образуется 2-окси-4-пиридинкарбоновая к-та (**V**). К смеси 50 *мл* 23%-ной H_2O_2 и 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют при 60° 10 *г* 2-бромпиридина, оставляют на 24 часа при ∼ 20°, нагревают 12 час. при 65°, упаривают при 20 *мм*, остаток растворяют в 30 *мл* конц. H_2SO_4, обрабатывают смесью 30 *мл* конц. H_2SO_4 и 40 *мл* дымящей HNO_3, нагревают на водяной бане 90 мин., выливают на 150 *г* льда и нейтрализуют аммиаком до pH 4; получают N-окись 2-бром-4-нитропиридина (**VI**), выход 28,9%, т. пл. 145—146°. Аналогично получают N-окись 2-йод-4-нитропиридина (**VII**), выход 59,1%, т. пл. 146—148°. Суспензией 2 *г* **VI** в р-ре 30 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в 60 *мл* воды нагревают до 90°, прибавляют NH_4OH до коричневой окраски, нагревают 90 мин. и экстрагируют эфиром; получают **I**, выход ∼ 100%, т. пл. 92°. Аналогично из **VII** получают **II**, т. пл. 98—99°. Р-р 0,5 *г* **I** в 5 *мл* 20%-ной H_2SO_4 диазотируют при ∼ 0° р-ром 0,3 *г* $NaNO_2$ в 3 *мл* воды, прибавляют 6 *мл* воды, нагревают до 40° и обрабатывают аммиаком до pH 4; получают 2-бром-4-оксипиридин, выход 79,5%, т. пл. 172°. Диазораствор из 1 *г* **I** вливают в р-р 2 *г* KJ в 2 *мл* воды, прибавляют 5 *мл* насыщ. р-ра $NaHSO_3$ и перегоняют с водяным паром; получают 2-бром-4-йодпиридин, выход 61,6%, т. пл. 61°. Диазораствор из 1,2 *г* **I** приливают к смеси 0,5 *г* Cu-порошка и р-ра 2,5 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 3 *г* KBr в 10 *мл* воды, нейтрализуют $NaHCO_3$ и перегоняют с водяным паром; получают 2,4-дибромпиридин, выход 73%, т. пл. 38—38,5°. К р-ру 0,75 *г* NH_4CNS и 1 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ с 0,5 *г* Cu-порошка прибавляют диазораствор из 1 *г* **I**, нейтрализуют $NaHCO_3$ и извлекают эфиром; получают 2-бром-4-роданпиридин, выход 48,3%, т. пл. 116—118°. К смеси 3 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 10 *мл* воды, 3 *г* KCN и 0,5 *г* Cu-порошка прибавляют при 60° диазораствор из 1 *г* **I** и нейтрализуют $NaHCO_3$; получают **III**, выход 28,4%, т. пл. 77°. Аналогично указанному выше, из **II** получают: 2-йод-4-оксипиридин, выход 91,6%, т. пл. 214—215°; 2,4-дийодпиридин, выход 46,5%, т. пл. 74°; 2-йод-4-бромпиридин, выход 39,9%, т. пл. 46°; 2-йод-4-роданпиридин, выход 50,4%, т. пл. 106°; **IV**, выход 28,8%, т. пл. 67°. Смесь 0,5 *г* **III** или **IV** с 1 *мл* разб. HCl (1 : 1) нагревают 4 часа и обрабатывают $NaHCO_3$ до pH 3; получают **V**, т. пл. 328°. J. Wolf

67521. **Исследование первичной реакции кислотами и восстановленными дифосфопиридиннуклеотидами на модельных соединениях. Андерсон, Беркелхаммер** (A study of the primary acid reaction of model compounds of reduced diphosphopyridine nucleotide. Anderson Arthur G., Jr, Berkelhammer Gerald), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 4, 992—999 (англ.)

Изменения в УФ-спектрах 1-бензил-3-ацетил-1,4-дигидропиридина (**I**), метилового эфира 1-бензил-1,4-дигидроникотиновой к-ты (**II**, к-та **III**), N-этиланилида **III** (**IV**), амида **III** (**V**) и амида 1-пропил-1,4-дигидроникотиновой к-ты (**VI**), наблюдаемые при их р-ции с разб. HCl, показывают, что продукты первичного превращения указанных соединений имеют близкое строение. Сравнительная скорость р-ции **I**, **II**, **IV**, **V** и **VI** с $3{,}85 \times 10^{-3}$ и HCl в 48,9%-ном спирте при 25° выражается отношением 1 : 14 : 36 : 130 : 164. Индивидуальные продукты превращения, которым приписано строение 1-бензил-2-окси-5-ацетил-1,2,3,4-тетрагидропиридина (**VII**) и 3-(1′-бензил-5′-ацетил-1′,2′,3′,4′-тетрагидропиридил-2)-**VII** (**VIII**), удается изолировать только при р-ции **I**. Соотношение между **VII** и **VIII**, которые образуются одновременно, изменяется в зависимости от конц-ии к-ты. Р-р 30,6 *г* 3-ацетилпиридина (**IX**) и 32 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ (**X**) в 60 *мл* абс. CH_3OH кипятят 2 часа; получают хлорбензилат **IX** (**XI**), выход 90%, т. пл. 185,5—186° (из CH_3OH — $CH_3COOC_2H_5$). К р-ру 24,8 *г* **XI** и 46 *г* $NaHCO_3$ в 600 *мл* воды добавляют 69,9 *г* $Na_2S_2O_4$ и перемешивают 9 час.; получают **I**, выход 87%, т. пл. 61—67° (из водн. сп. и петр. эф.). Р-р 27,4 *г* метилового эфира никотиновой к-ты (**XII**, к-та **XIII**) и 41,6 *г* **X** в абс. CH_3OH кипятят 24 часа, упаривают и остаток растирают с эфиром; получают хлорбензилат **XII**, выход 87%, т. пл. 132—133° (разл.), при восстановлении которого, как указано выше, получают **II**, выход 47%, т. пл. 90—91° (из водн. CH_3OH). Смесь 24,6 *г* **XIII**.

25,0 г N-этиланилина и 25 г PCl_5 нагревают 4 часа при 140—150°; получают N-этилникотинанилид (**XIV**), выход 71%, т. кип. 137—143°/0,2 *мм*, т. пл. 64,5—66° (из ацетона). Смесь 9 г **XIV** и 25 *мл* **X** нагревают при 130° 20 мин. и осаждают эфиром; получают хлорбензилат **XIV** (**XV**), выход 94%, т. пл. 129—130°. При восстановлении неочищ. **XV**, как указано выше, получают **IV**, выход ~ 70%, т. пл. 82—85,5°. Аналогично из хлорбензилата и бромпропилата никотинамида получают соответственно **V**, выход 71,2%, т. пл. 110—114°, и **VI**, выход 54,2%, т. пл. 88—91° (разл.; из воды). Смесь 5 г **I** и 600 *мл* 0,25 н. HCl размешивают 75 мин., нейтрализуют $NaHCO_3$ и отделяют осадок неочищ. **VIII**, выход 37%, т. пл. 177,5° (из сп., в приборе, предварительно нагретом до 160°). Маточный р-р экстрагируют $CHCl_3$ (100 *мл* × 4) и из экстракта выделяют **VII**, выход 24,3%, т. пл. 119,5—120,5° (из сп.). Строение **VII** доказано описанным ниже рядом превращений. К 1,8 г CrO_3 в 18 *мл* пиридина добавляют р-р 1,4 г **VII** в 18 *мл* пиридина, оставляют на 14 час. при ~ 20°, разбавляют 100 *мл* воды и экстрагируют эфиром (50 *мл* × 6); получают 1-бензил-5-ацетил-3,4-дигидро-2-пиридон (**XVI**), выход 25%, т. пл. 74—76° (из гексана). Смесь 30,3 г **IX**, 100 *мл* этиленгликоля, 150 *мл* абс. толуола, 6 капель конц. H_2SO_4 и 0,25 г *п*-толуолсульфокислоты кипятят 59 час. с отделением воды; получают этиленкеталь **IX** (**XVII**), выход 61%, т. кип. 135—138°/33 *мм*, $n^{25}D$ 1,5089. Смесь 11,5 г **XVII**, 15 г **X** и 40 *мл* абс. CH_3OH кипятят 2,5 часа, оставляют на ~12 час., упаривают в вакууме, остаток растворяют с 150 *мл* воды, промывают эфиром, прибавляют одновременно при ~0° р-ры 63 г $K_3Fe(CN)_6$ в 150 *мл* воды и 34 г KOH в 100 *мл* воды, оставляют на 5 час. при ~20° и экстрагируют эфиром (200 *мл* × 4) и $CHCl_3$ (100 *мл* × 2); из объединенной вытяжки получают этиленкеталь 1-бензил-5-ацетил-2-пиридона (**XVIII**) выход 70%, т. кип. 176—178°/0,3 *мм*, т. пл. 68,5—69,5° (из эф.). К р-ру 2,4 г **XVIII** в 75 *мл* 50%-ного спирта прибавляют 1 *мл* конц. H_2SO_4, оставляют на 30 мин. и эстрагируют $CHCl_3$ (50 *мл* × 3); получают 1-бензил-5-ацетил-2-пиридон (**XIX**), выход 51%, т. пл. 77—78° (из эф.) Р-р 10 г **XIII** и 20 г **X** в 200 *мл* CH_3OH кипятят 20 час.; получают таким образом хлорбензилат **XIII**, окисляют $K_3Fe(CN)_6$, как указано выше; получают 1-бензил-5-карбокси-2-пиридон, выход 41%, т. пл. 205—206° (из сп.). Последний получают также при окислении **XIX** при помощи NaOJ. При гидрировании **XVI** (2 моля H_2) и **XIX** (3 моля H_2) над Pt (из PtO_2) получают 1-бензил-5-(α-оксиэтил)-2-пиперидон. При восстановлении **XVIII** $LiAlH_4$ получают соединение, выход 29%, т. кип. 164—165°/0,05 *мм*, которому приписано строение 1-бензил-5-[α-(β-оксиэтокси)-этил]-1,2-дигидропиридина. Э. Мистрюков

67522. Об окислении диметилфенантролина и диметилбипиридила двуокисью селена. Сейхан, Фернелиус (Notiz über die Oxydation von Dimethylphenanthrolin und Dimethyl-bipyridyl mit Selendioxyd. Seyhan Muvaffak, Fernelius W. Conard), Chem. Ber., 1958, 91, № 2, 469—470 (нем.)

Показано, что при окислении (~100°, 2 часа) полугидрата 3,6-диметил-4,5-фенантролина SeO_2 в водн. диоксане вместо ожидаемого 3,6-диальдегида образуется 4,5-фенантролинальдегид-3-карбоновая-6 к-та, выход 43%, т. пл. ~ 224° (из сп.); 4-нитрофенилгидразон (НФГ), т. пл. 282—283° (разл.; из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 297—298° (разл.; из сп.). Аналогичное окисление (~100°, 24 часа) **4,4′-диметилбипиридила-2,2′** приводит к бипиридил-2,2′-альдегид-4-карбоновой-4′ к-те, выход 9%, т. пл. > 330° (из диоксана); НФГ, т. пл. 288—289° (разл.; из сп.); ДНФГ, т. пл. 304—305 (разл.; из сп.). Г. Сегаль

67523. Три новых основания каменноугольной смолы. Арналл (Three new coal-tar bases. Arnall P.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1702—1703 (англ.)

В основаниях каменноугольной смолы, полученной в вертикальной ретортной печи, обнаружены 3,4-циклопентенопиридин (**I**), 6-метил-2,3-циклопентенопиридин (**II**) и 3,4,5-триметилпиридин (**III**). Фракция с т. кип. 209—212° по описанному методу (Perrin, Bailey, J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 4136) очищена от «неароматич.» оснований и затем путем ацетилирования освобождена от первичных аминов. После четкой ректификации и осаждения пикриновой к-той в числе других получены пикраты с т. пл. 144, 155 и 178° (А, Б и В). Из А выделен **I**, т. кип. 211,8°/759 *мм*, $n^{20}D$ 1,5439, d_{20}^{20} 1,045, d_4^{20} 1,042; пикролонат, т. пл. 229°; стифнат, т. пл. 174°. Из Б получен **II**, т. кип. 211,9°/761 *мм*, т. пл. 31,8°, $n^{32,5}D$ 1,5297, d_{20}^{33} 0,9910; пикролонат, т. пл. 170° (разл.); стифнат, т. пл. 138—139°. Из В выделен **III**, т. кип. 211,4—211,5°/759 *мм*, $n^{37}D$ 1,5132, d_{20}^{40} 0, 9471; пикролонат, т. пл. 232° (разл.); стифнат, т. пл. 180°. ИК-спектр **I** идентичен ИК-спектру этого в-ва, полученного синтетич. путем. Приведены кривые УФ-спектров 2,3-диметилпиридина, 2,3-циклопентенопиридина, 2,3,6-триметилпиридина и **II**. Г. Браз

67524. Полиеновые соединения. Сообщение 2. Полиеновые соединения с гетероциклическими заместителями. Михайлов Б. М., Тер-Саркисян Г. С., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 12, 1448—1451

Присоединение α-пиколиллития (**I**) или хинальдиллития (**II**) к 3-метил-6-фенилгексадиен-3,5-ону-2 (**III**) происходит в положении-1,2, т. е. **I** реагирует подобно литийарилам (см. сообщение 1, РЖХим, 1957, 22850), но не так как флуорениллитий (**IV**), который присоединяется в положении-1,6. Измерение электропроводности эфирных р-ров литиевых соединений показало, что **I** и **II** слабо ионизированы и являются гомеополярными соединениями, напротив электропроводность **IV** приближается к электропроводности трифенилметиллития; поэтому в **IV** имеется гетерополярная связь, что и объясняет его особое поведение. К эфирному р-ру **I** (из 1 моля C_6H_5Li и моля α-пиколина) прибавляют 0,3 г **III**. Через 12 час. (20°) выпадает 1-фенил-4,5-диметил-6-(2-пиридил)-гексадиен - 1,3-ол-5 (**V**), выход 69,4%, т. пл. 86—87° (из сп.). Аналогично из **II** и **III** синтезируют 1-фенил-4,5-диметил-6-(2-хинолил)-гексадиен-1,3-ол-5 (**VI**), выход 59%, т. пл. 88—90° (из сп.); из **I** и коричного альдегида (**VII**) получают 1-фенил-4-(2-пиридил)-бутен-1-ол-3 (**VIII**), выход 43%, т. пл. 82—83° (из бзл.-сп.); из **II** и **VII** приготовляют 1-фенил-4-(2-хинолил)-бутен-1-ол-3 (**IX**), выход 33,5%, т. пл. 142° (из бзл.-сп.). При обработке **V** или **VI** HCl (газом) в эфире при 0° выпадают соли, из которых действием водн. NH_3 выделяют соответственно 1-фенил-4,5-диметил-6-(2-пиридил)-гексатриен-1,3,5, выход 100%, т. пл. 98—99° (из сп.), и 1-фенил-4,5-диметил-6-(2-хинолил)-гексатриен-1,3,5, выход 85,6%, т. пл. 141—142° (из бзл.). При нагревании **VIII** или **IX** в лед. CH_3COOH в присутствии H_2SO_4 также происходит дегидратация с образованием, соответственно, 1-фенил-4-(2-пиридил)-бутадиена-1,3 (**X**), выход 100%, т. пл. 123—124° (из бзл.-сп.), и 1-фенил-4-(2-хинолил)-бутадиена-1,3 (**XI**), выход 83%, т. пл. 118—119° (из бзл.-сп.). При попытке термич. дегидратации (150—160°) **V** и **VIII** распадаются на исходные компоненты. Все продукты дегидратации очищены дополнительно хроматографированием на Al_2O_3, при этом оказалось, что **X**, описанный ранее как в-во желтого цвета, обладающее при освещении УФ-светом зеленой люминесценцией, на самом деле является бесцветным соединением с синей люминесценцией. Такой же люминесценцией обладает и **XI**. Г. Сегаль

67525. **Восстановление 1-метил-2-алкил-1,4,5,6-тетрагидропиридинов муравьиной кислотой.** Л у к е ш, Ч е р в и н к а (Redukce 1-methyl-2-alkyl-1,4,5,6-tetrahydropyridinů mravenčí kyselinou. L u k e š R u d o l f, Č e r v i n k a O t a k a r), Chem. listy, 1957, **51**, № 11, 2142—2144 (чешск.)

1-метил-2-алкил-1,4,5,6-тетрагидропиридины при нагревании с 5-кратным кол-вом 98%-ной муравьиной к-ты и таким же кол-вом HCOOK до 150—155° в течение 6 час. дают 1-метил-2-алкилпиперидины (I). Основания выделяют подщелачиванием продукта р-ции, перегонкой с водяным паром, нейтр-цией дистиллята HCl (к-той) и осаждением пикратом натрия; пикраты подщелачивают содой и водяным паром. Описанным способом получены следующие **I** (приведены алкил, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. пикрата в °C): CH_3, 91,2, 127/750, 240—241; C_2H_5, 94,5, 146—147/740, 174—175; *н*-C_3H_7, 95,8, 174—176/740, 111—112; *н*-C_4H_9, 96,8, 73—74/12, 87—88; *н*-C_5H_{11}, 92,2, 91—92/14, 108; $C_6H_5CH_2$; 96,2, 124/13, 178—179. Jan Kovář

67526. **Синтез дипиридилов.** Ф р а н к, К р о ф о р д (Synthèses de bipyridines. F r a n k R o b e r t L., C r a w f o r d J e a n V.), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 4, 419—423 (франц.)

Из RN_2Cl (R здесь и далее пиридил-3) и пиридина (I) или алкил-I по р-ции Гомберга — Бахмана получены дипиридилы (II). Р-ция, вероятно, протекает с промежуточным образованием свободных радикалов. Из амида никотиновой к-ты по р-ции Гофмана получают 3-амино-I (Ia), выход 60%, т. кип. 129—130°/14 *мм*, т. пл. 62—64°. 0,2 моля **Ia** диазотируют как обычно, полученный диазораствор (**III**) приливают при 30 ± 5° к 2,6 моля **I**, перемешивают несколько часов, обрабатывают 30%-ным NaOH и через ~ 12 час. выделяют смесь незамещ. **II** (**IIa**), выход 53—64%, т. кип. 122—125°/1 *мм*. 8 *г* **IIa** хроматографируют на Al_2O_3 и получают из первой фракции 49—55% 2,3′-**II**, т. кип. 118—119°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,6255, пикрат 2(2,3′-II) · ·$3C_6H_3N_3O_7$, т. пл. 169,5—171° (из CH_3OH, затем из ацетона); монопикрат, т. пл. 151—153° (из воды). **IIa** после выделения 2,3′-**II** хроматографируют на активированном угле (АКУ) с селитом (5 : 1) и получают ~ 5% 3,3′-II, гигроскопичное масло; пикрат, т. пл. 227—228,5° (разл.; из CH_3OH), и ~ 20% изомерного **II**; пикрат, т. пл. 216—218° (из ацетона и из воды), строение которого не установлено. В условиях, указанных выше, III дает с γ-пиколином смесь 4-метил-**II** (**IIб**), выход 26%, т. кип. 100—120°/1 *мм*. Хроматографированием на АКУ из **IIб** выделено 38—52% 4-метил-3,3′-**II** (**IV**), т. пл. 48,5—50° (из $CHCl_3$-петр. эф.; 1 : 8), дипикрат, т. пл. 205—207° (разл.; из ацетона и из CH_3OH), дипикролонат, т. пл. 256—258° (разл.; из ацетона). Для идентификации **IV** окислен $KMnO_4$ в 4-карбокси-3,3′-II, т. пл. 201—202° (из воды); пикрат, т. пл. 285—286° (разл.; из CH_3OH и из ацетона). 4-карбокси-3,3′-**II** декарбоксилирован в 3,3′-**II**. Хроматографированием **IIб** на Al_2O_3 получено 15—20% 4-метил-2,3′-**II** (**V**), т. кип. 160—165°/1 *мм*; пикрат, т. пл. 199,5—201° (из ацетона и из CH_3OH); пикролонат, т. пл. 219,5—221° (из ацетона-воды). **III** и β-пиколин дают смесь 3-метил-**II** (**IIв**), выход 22%, т. кип. 108—116°/1 *мм*. После обработки **IIв** пикриновой к-той и дробной кристаллизации полученных солей выделены следующие неидентифицированные соединения: дипикрат А, т. пл. 178—179,5° (из CH_3OH), дипикрат Б, т. пл. 178,5—181° (из CH_3OH, затем из ацетона), пикрат В, т. пл. 193—194,5° (из CH_3OH), и пикрат Г, т. пл. 203,5—205° (из сп.-ацетона). Из **III** и α-пиколина получена смесь 2-метил-**II** (**IIг**), выход 21%, т. кип. 99—177°/1 *мм*. После хроматографирования **IIг** на Al_2O_3 получено несколько фракций, из которых первая (50%) дала дипикрат т. пл. 197—198° (разл.; из ацетона, CH_3OH, затем из бзл.) и в значительно меньшем кол-ве монопикрат, т. пл. 176,5—178° (из бзл., затем из этилацетата). Вторая фракция (13%), т. пл. 33—35°, дала дипикрат с т. пл. 213—214° (разл.; из сп.) и пикролонат с т. пл. 226—227,5° (разл.; из сп.). Из следующих факций (10%) выделен **Ia** и осажден пикрат с т. пл. 192—196°. При взаимодействии **III** с 4-этил-**I** образуется большое кол-во смол. Выход смеси 4-этил-**II** (**IIд**) 8%, т. кип. 118—135°/1 *мм*. Хроматографированием на АКУ выделен не вполне чистый 4-этил-3,3′-**II** (55%), т. кип. 195—210° (т-ра бани)/1 *мм*; дипикрат, т. пл. 204—205° (из ацетона-CH_3OH), пикролонат, т. пл. 245—246,5° (разл.; из ацетона). Из остальных фракций после хроматографирования на Al_2O_3 выделено не вполне чистое основание, представляющее собой, по-видимому, 4-этил-2,3′-**II** (**VI**) (14%); пикрат, т. пл. 160—161,5° (из бзл.); пикролонат, т. пл. 211—212,5° (разл.; из ацетона). В результае взаимодействия **III** (из 0,1 моля **Ia**) с 4-изопропил-**I**, наряду со смесью 4-изопропил-**II**, выход < 8%, из которой получен дипикрат с т. пл. 216—217,5° (разл., из сп.-ацетона, затем из CH_3OH), образовался диметил-(пиридил-4)-карбинол (**VII**), выход 0,77 *г*, т. пл. 135—136° (из хлф.-петр. эф.); пикрат, т. пл. 124,5—125,5° (из бзл.); пикролонат, т. пл. 226—226,5° (разл.; из абс. сп.). Для идентификации 3,3′-**II** это соединение получено из 3-йод-I (т. пл. 51—54°) по р-ции Ульмана. **VII** также синтезирован встречным путем. 0,4 моля изоникотиновой к-ты (**VIII**), 700 *мл* C_6H_6, 400 *мл* спирта и 0,41 моля конц. H_2SO_4 кипятят 72 часа с отгонкой воды; выход этилового эфира **VIII** (**VIIIa**) 73%, т. кип. 128—129°/40 *мм*. Взаимодействием **VIIIa** с CH_3MgBr (Clemo, Hoggarth, J. Chem. Soc., 1941, 41) получают **VII**, выход 77% (неочищ.). Приведены положения полос в УФ-спектрах ($\lambda_{макс}$ и lgε) 2,3′-**II**, 3,3′-**II**, **V** и пикрата **VI**. Г. Браз

67527. **К вопросу о строении изомерных *бис*-(пиридин-4)-гликолей.** Е р х е л ь, Х е й д е р (Zur Struktur der isomeren *Bis*-(4-pyridyl)-glykole. J e r c h e l D., H e i d e r J.) Angew. Chem., 1958, **70**, № 7, 189—190 (нем.)

При ацилоиновой конденсации пиридинальдегида-4 (см. РЖХим, 1955, 34486) как в присутствии небольшого кол-ва HCN, так и Zn-пыли образуется *бис*-(пиридил-4)-гликоль (I) в двух формах: более растворимой в CH_3OH, т. пл. 178—180 (**Ia**), и очень трудно растворимой в CH_3OH, т. пл. 214° (**Iб**). Установлено, что **Ia** является рацематом, а **Iб** *мезо*-формой. **Ia** обрабатывают в лед. CH_3COOH D-(+)-винной к-той (**II**) в соотношении 1 : 0,25, из выкристаллизовавшегося тартрата выделяют основание и вновь обрабатывают **II**, как указано выше (соотношение **Ia** : **II** = 1 : 0,15). Полученный тартрат, т. пл. 179°, $[\alpha]^{21}D$ +32,5° (вода), дает при разложении (+)-**I**, т. пл. 189°, $[\alpha]^{22}D$ +39,2° (лед. CH_3COOH). При обработке **Ia** в $HCON(CH_3)_2$ (+)-камфорсульфоновой к-той (**III**) в соотношении 1 : 1 получается немного соли с т. пл. 238°, $[\alpha]^{22}D$ +14° (вода), из которой выделено основание с т. пл. 192° (начало плавления 172°), $[\alpha]^{22}D$ −10,4° (лед. CH_3COOH). Попытки расщепить **Iб** действием **II** (тартрат, т. пл. 174°) или **III** (камфорсульфонат, т. пл. 239°) не дали результата. **Ia**, очищенный через дибромгидрат, т. пл. 260—261° (из воды), при нагревании выше т-ры плавления нацело превращается в **Iб**. Г. Браз

67528. **Пиридинальдазины.** А л л а н, А л л а н (Pyridinaldazines. A l l a n F r e d e r i c k J., A l l a n G. G r a h a m), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 4, 639—640 (англ.)

В связи с исследованием фунгицидных свойств синтезированы 2-, 3- и 4-пиридинальдазины (I, II, III). К 0,185 моля сульфата гидразина в 180 *мл* воды и 25 *мл* конц. NH_4OH прибавляют по каплям 0,43 моля пиридинальдегида-2 и перемешивают еще 3 часа; вы-

ход I 91%, т. пл. 151—152° (из водн. CH_3OH). Аналогично получены (указаны в-во, выход в %, т. пл. в °С): II, 91, 148—149 (из водн. CH_3OH); III 92, 192—193 (из водн. сп.); 1-нафтальдазин, 90, 155—156 (из ацетона-CH_3OH); 2,2′-дихлорбензальазин, 87, 150—151 (из CH_3OH); 3,3′-динитробензальазин, 89, 196—197 (из CH_3COOH). Г. Браз

67529. Об N-амино-α-пиридонах. Хёгерле (Über N-Amino-α-pyridone. Hoegerle K.), Helv. chim. acta, 1958, 41, № 2, 539—547 (нем.)

Действием р-ра NH_2Cl (I) на α-пиридон (II), замещ. в ядре II, хинолон-2 (III) и 4-метилтиазолон-2 (**IV**) синтезированы соответствующие N-аминопроизводные. Насыщ. водн. р-р II сливают с 50%-ным NaOH, отфильтровывают Na-производное **II**, отжимают досуха и непосредственно вводят в р-цию с **I**, полученным взаимодействием NH_3 и NaOCl, взятых в мол. соотношении 1 : 3 (см. РЖХим, 1957, 4277). Образовавшийся N-амино-II (IIa) извлекают эфиром в аппарате Кучера — Штейделя (∼50 час.). Для сокращения продолжительности извлечения к р-ру прибавляют конц. р-р щелочи. Выходы **IIa** сильно колеблются, т. пл. 64—66°. Колебание выходов, вероятно, связано с каталитич. действием ионов тяжелых металлов, так как при работе с чистыми исходными в-вами выходы **IIa** остаются постоянными (30—36%). Действием $(CH_3CO)_2O$ на **IIa** (∼20°, 24 часа) получен **N-ацетил-IIa, т. пл.** 157—158° (из сп.). Из хлоргидрата **IIa** и C_6H_5COCl в $CHCl_3$ в присутствии безводн. K_2CO_3 синтезирован N-бензоил-IIa, т. пл. 198—199,5° (из бзл.); N-карбобензокси-IIa, выход 46%, т. пл. 131,5—132° (из сп.); N-карбэтокси-IIa (из IIa и $ClCOOC_2H_5$), выход 54% (неочищ.), т. пл. 122—123° (из сп.-эф.); N-фенил-N′-(пиридон-2-ил-1)-мочевина, т. пл. 232—232,5° (из CH_3OH); бензилиденовое производное **IIa**, т. пл. 88—89° (из ацетона). Аналогично **IIa** синтезированы следующие замещ. в ядре 1-амино-II (указаны заместители, выход в %, т. пл. в °С, т. пл. в °С N-ацетильного и т. пл. в °С N-дибензоильного производного): 3-метил (**IIб**), 49, 95—96 (из бзл.), 124,5—125 (из сп.-эф.), 136—137 (из CH_3OH, затем из CCl_4-сп.); 4-метил (**IIв**), 36, 77—79 (из бзл.), 171—171,5 (из сп.), 151 (из CH_3OH); 5-метил (**IIг**), 39, 100—101,5 (из бзл.), 156—157 (моногидрат, из бзл.), 161,5—163,5 (из CH_3OH); 6-метил (**IIд**), 39,5, 70—71,5 (из бзл.-петр. эф.), 140,5—141 (из эф.), 147—148,5 (из CH_3OH). Для получения 1-амино-4,6-диметил-II (IIe), диазораствор из 9,6 *г* 4,6-диметил-2-аминопиридина (V 2-аминопиридин) нагревают до 80°, доводят pH до 8 и выделившийся 4,6-диметил-**II** прибавляют к I, приливают 25 *мл* 50%-ного NaOH, перемешивают 14 час. при охлаждении льдом с солью, нагревают до ∼80°, удаляют избыток NH_3 и I в вакууме и извлекают 29 час. эфиром; выход **IIe** 19,5%, т. пл. 90—90,5° (из эф.); N-монобензоил-IIe, т. пл. 234—234,5° (из сп.-эф.). **IIa—e** являются слабыми основаниями и не дают пикратов и пикролонатов, при действии HNO_2 отщепляют NH_2-группу с регенерацией соответствующих исходных II. 5,7 *г* **IV** обрабатывают **I** (из 65 *мл* 1,93 *M* NaOCl и 213 *мл* 1,76 *M* NH_3) и 80 *мл* 50%-ного NaOH, перемешивают 10,5 часа при охлаждении льдом и солью и экстрагируют 12 час. эфиром; выход 3-амино-**IV** 400 *мг*, т. пл. 122,5—123,5° (из бзл.). Сходным образом Na-производное **III** превращают в 1-амино-III (**IIIa**), выход ∼ 7%, т. пл. 126—127° (из бзл.). 3-метил-II синтезирован из 3-метил-**V**, выход 86%, т. пл. 137—140°; 4-метил-II из 4-метил-**V**, выход 85%, т. пл. 129—131°; 5-метил-II из 5-метил-**V**, выход 95%, т. пл. 180—184° (неочищ.); 6-метил-II из 6-метил-**V**, выход 70%, т. пл. 159—160° (неочищ.). Приведены и обсуждены частоты в ИК-спектрах **IIб—e** и **IIIa** и УФ-спектре **IIa**. Т-ры плавления определены в блоке Кофлера. Г. Браз

67530. Меркурирование N-окиси пиридина. Аммерс, Хертог (The mercuration of pyridine-N-oxide. Ammers M. van, Hertog H. J. den), Recueil trav. chim., 1958, 77, № 4, 340—345 (англ.)

При нагревании (3 часа, 100—110°) N-окиси пиридина (**I**) с $(CH_3COO)_2Hg$ (**II**) в мол. соотношении 6 : 1 в присутствии 30%-ной CH_3COOH образуется N-окись пиридин-2-ртутьацетата, т. пл. 194—198° (из бзл.-сп.); при соотношении **I** и **II**, равном 3 : 1, и нагревании 2 часа при 120° (после чего р-р разбавляют 10%-ной CH_3COOH и насыщ. р-ром NaCl) получается смесь N-окисей 2-хлорртуть- и 2,6-ди-(хлорртуть)-пиридинов, водн. взвесь которой при бромировании р-ром Br_2 в водн. р-ре NaBr дает смесь N-окисей 2-бром-(**III**) и 2,6-дибром-(**IV**)-пиридинов, восстанавливающихся Fe и CH_3COOH в 2-бром- и 2,6-дибромпиридины. Строение **III** и **IV** подтверждено нитрованием конц. HNO_3 и H_2SO_4 (2 часа, 90°) в N-окиси 2-бром-[т. пл. 140—141,5° (из сп.)] и 2,6-дибром-[т. пл. 222—224° (из сп.)]-4-нитропиридинов; последняя восстановлена Fe и CH_3COOH в 4-амино-2,6-дибромпиридин. Ранее (см. РЖХим, 1956, 64982) при меркурировании **I** была получена N-окись 4-хлорртутьпиридина. Д. Витковский

67531. О пирид-[2,1-b]-1,3,4-оксдиазолоне-2. Хёгерле (Über Pyrid [2,1-b] [1,3,4] oxdiazolone-(2). Hoegerle K.), Helv. chim. acta, 1958, **41**, № 2, 548—560 (нем.)

1-аминопиридон-2 (I) реагирует с $COCl_2$ в хлороформном р-ре в присутствии K_2CO_3, образуя с хорошим выходом пирид-[2,1-b]-1,3,4-оксдиазолон-2 (II). Р-ция **II** с конц. NH_3 или с 33%-ными водн. р-рами $NH(CH_3)_2$ или $NH(C_2H_5)_2$ (12, 48 и 48 час. соответственно) сопровождается раскрытием цикла и образованием (пиридон-2-ил-1)-мочевины, т. пл. 197—198° (из сп.), и N,N-диметил-[т. пл. 187—188,5° (из ацетона-диоксана)] или N,N-диэтил-[т. пл. 126—127° (из этилацетата)]-N′-(пиридон-2-ил-1)-мочевин; при сплавлении смеси 0,05 *г* **II** и 0,1 *г* **I** получается *симм*-ди-(пиридон-2-ил-1)-мочевина, т. пл. 199—201° (из CH_3OH-этилацетата), а при длительном кипячении (3—5 дней) II с CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, C_4H_9OH или циклогексанолом образуются эфиры метиловый [т. пл. 151—152° (из CH_3OH-эф.)], этиловый [т. пл. 124—125° (из эф.-петр. эф.)], *н*-пропиловый [т. пл. 100—101° (из эф.)], *н*-бутиловый [т. пл. 81—81,5° (из эф.)] и циклогексиловый [т. пл. 134—136° (из эф.-петр. эф.)]-(пиридон-2-ил-1)-карбаминовой к-ты, т. пл. 213—214,5°, которая может быть получена длительным гидролизом **II** при 60—70°. Аналогично **II** синтезированы его гомологи (**IIIa—д**), превращенные в уретаны (**IVa—д**) и (**Va—д**), метилпиридонилмочевины (**VIa—д**) и *симм*-ди-(R-пиридон-2-ил-1)-мочевины (**VIIa—д**), где **а** R = 3-CH_3, **б** R = = 4-CH_3, **в** R = 5-CH_3, **г** R = 6-CH_3, **д** R = 2,6-$(CH_3)_2$. Получен также хинолиновый аналог **II** — хино-[2,1-b]-1,3,4-оксдиазолон-2 (**VIII**). С целью сопоставления синтезирован пирид-[1,2-b]-1,2,4-оксдиазолон-2(IX), превращенный описанными выше способами в этиловый [т. пл. 89—91° (из эф.)], *н*-пропиловый [т. пл. 90,5—91° (из эф.)] и *н*-бутиловый [т. пл. 40—42° (из эф.-петр. эф.)] эфиры (1-кетопиридил-2)-карбаминовой к-ты и в (1-кетопиридил-2)-мочевину, т. пл. 202—202,5° (из воды). К р-ру 2 *г* **I** в 0,1 *л* $CHCl_3$ добавляют 20 *г* поташа, в смесь пропускают 10 мин. при охлаждении струю $COCl_2$, оставляют на 12 час., отделяют осадок, извлекают его $CHCl_3$, р-р концентрируют и получают II, выход 83%, т. пл. 225° (из CH_3OH). Аналогично из гомологов **I** или из хинолина синтезируют (указаны в-во, выход в %, т. пл. в °С) **IIIa**, 44, 177—178 (из хлф.); **IIIб**, 72,5, 169 (из хлф.); **IIIв**, 76, 179,5—180 (из хлф.); **IIIг**, 91, 227,5—228 (из хлф.); **IIIд**, 78, 187—188 (из хлф.); **VIII**, —, 221—223 (из хлф.). Кипятят **IIIa—д** 3—6 дней с CH_3OH или спиртом и выделяют (здесь и далее указаны в-во и т. пл. в °С): **IVa**, 164—164,5 (из

сп.-эф.); **IVб**, 180—180,5 (из CH_3OH-эф.); **IVв**, 163—163,5 (из CH_3OH-эф.); **IVг**, 173—174 (из CH_3OH-эф.); **IVд**, 157—158 (из CH_3OH-эф.); **Va**, 156—157,5 (из сп.); **Vб**, 125—126 (из сп.-эф.); **Vв**, 162 (из сп.); **Vг**, 164,5—167 (из сп.); **Vд**, 123—123,5 (из сп.). Смесь **IIIа—д** и разб. NH_3 (1 : 1) оставляют на 1—2 дня при 20°, р-р упаривают и получают **VIa**, 215—216 (из водн. сп.); **VIб**, 211—212 (из сп.); **VIв**, 211—212,5 (из водн. сп.); **VIг**, 197—198 (из сп.); **VIд**, 216,5—217 (из CH_3OH). 0,1 *г* **IIIа** и 0,2 *г* 3-метил-1-аминопиридона-2 нагревают 1 час при 230° и получают **VIIа**, 205—205,5 (из CH_3OH). Аналогично синтезируют **VIIб**, 225—226 (из CH_3OH); **VIIв**, 193—195 (из эф.); **VIIг**, 190,5—191,5 (из CH_3OH-эф.); **VIIд**, 168,5—169 (из CH_3OH). В смесь 7,7 *г* 1-окси-

IIIа R‴=CH_3; **б** R″=CH_3; **в** R′=CH_3; **г** R=CH_3; **д** R=R″=CH_3; **IV** X=OCH_3; **V** X=OC_2H_5; **VI** X=NH_2; **a** R=CH_3; **б** R′=CH_3; **в** R″=CH_3; **г** R‴=CH_3; **д** R′=R‴=CH_3; неуказанные R = H

2-аминопиридина, 70 *г* поташа и 0,4 *л* $CHCl_3$ пропускают 8 мин. $COCl_2$ и выделяют (см. **II**) **IX**, выход 9,5 *г*, т. пл. 203,5—204,5° (из сп. и воды). Все т-ры плавления, за исключением т-ры плавления **IIIа—д**, исправлены. Приведены $\lambda_{макс}$ $\lg \varepsilon$ и кривые УФ-спектров **II**, **IIIа—д**, **VIII** и **IX**. Л. Щукина

67532. **Синтез трициклического хинолизона. Больман, Рац** (Synthese eines tricyclischen Chinolizons. Bohlmann Ferdinand, Rahtz Dieter), Abhandl. Braunschweig. wiss. Ges., 1957, **9**, 170—172 (нем.; рез. англ.)

Синтезирован промежуточный в синтезе лупиновых алкалоидов лактон 3-карбэтокси-9-оксиметилхинолизонкарбоновой-4 к-ты (**I**), для чего этиловый эфир 2-метилникотиновой к-ты восстановлен $LiAlH_4$ в эфире в 2-метил-3-оксиметилпиридин (**II**), т. кип. 102—106°/0,05 *мм*, превращенный последовательным действием C_4H_9Li в эфирном р-ре и CO_2 в лактон 3-оксиметилпиридилуксусной-2 к-ты (**III**), конденсированный нагреванием (1 час, 180°) с этоксиметиленмалоновым эфиром в **I**, т. пл. 245° (из ацетона). К 1 *г* **II** в 50 *мл* эфира приливают 17 *мл* 1,2 н. C_4H_9Li, через 30 мин. смесь выливают на 100 *г* CO_2, испаряют CO_2, остаток растворяют в 50 *мл* абс. спирта, насыщают HCl или смешивают при —10° с эфирным р-ром HCl, на следующий день отгоняют р-ритель, продукт разлагают р-ром K_2CO_3, извлекают $CHCl_3$, перегоняют; выход **III** 35%, т. пл. 88° (из эф.). Д. Витковский

67533. **Замечание о некоторых реакциях Фриделя—Крафтса с янтарным ангидридом. Бyу Хой, Лави** (Note sur quelques réactions de Friedel—Crafts avec l'anhydride succinique. Buu-Hoi N. P., Lavit Denise), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 3, 290—292 (франц.)

При р-ции 1,4-диэтилбензола (**I**) с янтарным ангидридом (**II**) и $AlCl_3$ в CS_2 (16 час., 20°) получается главным образом β-(4-этилбензоил)-пропионовая к-та (**III**), т. пл. 98° (из петр. эф.), и лишь незначительное кол-во β-(2,5-диэтилбензоил)-пропионовой к-ты (**IV**); кроме того, в реакционной смеси обнаруживаются три- и тетраэтилбензолы. N-этилкарбазол и 2-(*n*-толил)-тиофен реагируют с **II** и $AlCl_3$ в среде $C_6H_5NO_2$ (16 час., 20°) нормально, образуя β-(N-этилкарбазоил-3)-[выход 60%, т. пл. 182° (из толуола)] и β-(5-*n*-толилтеноил-2)-[выход 92%, т. пл. 206° (из бзл.)]-пропионовые к-ты. **III** и **IV** восстанавливаются по Кижнеру в соответствующие γ-арилмасляные к-ты, т. пл. 68° (из петр. эф.), т. кип. 233—236°/18 *мм* и т. пл. 100° (из циклогексана). Не содержащий изомеров **I**, т. кип. 183—185°, получен восстановлением по Кижнеру *n*-этилацетофенона. Д. Витковский

67534. **5-алкил-1,2-бензакридины. Синтез 5-метил-1,2-бензакридина. Кемпбелл, Морган** (5-Alkyl-1 : 2-benzacridines. Synthesis of 5-methyl-1 : 2-benzacridine. Campbell A., Morgan E. N.), J. Chem. Soc., 1957, 8, 1711—1712 (англ.)

26 *г* 5-хлор-1,2-бензакридина (**I** 1,2-бензакридин) в 200 *мл* ксилола прибавляют к р-ру 29,1 *г* C_4H_9ONa и 20 *г* $CH_2(CN)_2$ в 750 *мл* C_4H_9OH, кипятят 16 час., отгоняют с паром и получают 5-дицианметил-**I**, выход 78,5%, т. пл. 310° [из водн. $HCON(CH_3)_2$]. 23 *г* последнего нагревают 3 часа с 250 *мл* 20 н. H_2SO_4, выливают в смесь NH_4OH со льдом, осадок растворяют в петр. эфире, хроматографируют на Al_2O_3 и выделяют из фильтрата 5-метил-**I** (**II**), выход 75,5%, т. пл. 125—126°. 3,6 *г* **II**, 3,6 *г* N-бромсукцинимида и 0,5 *г* $(C_6H_5CO)_2O_2$ кипятят 4 часа в 250 *мл* CCl_4; выход 5-бромметил-**I** (**III**) 69,2%, т. пл. 194—195° (разл.; из CCl_4). 0,5 *г* **III** и 0,5 *г* CH_3COOK кипятят 1 час в 20 *мл* абс. спирта, выливают в 100 *мл* воды, осадок извлекают эфиром и из вытяжки выделяют 5-ацетоксиметил-**I** (**IV**), выход 0,2 *г*, т. пл. 123—124° (из бзл.-петр. эф.). 0,1 *г* **IV** смешивают с 10 *мл* абс. спирта и 0,5 *мл* 1 н. NaOH, выдерживают ~ 12 час. при ~20° и выливают в воду; получают 50 *мг* 5-оксиметил-**I**, т. пл. 165—166° (разл.; капилляр опущен при 160°, из водн. сп.). 25 *г* этилового эфира (ЭЭ) 5-карбокси-**I** в тетрагидрофуране прибавляют к эфирн. р-ру $LiAlH_4$, кипятят 2 часа и выделяют (см. РЖХим, 1954, 25249) 5-оксиметил-1,2-бензакридан (**V**), выход 78,4%, т. пл. 148—149°. 16 *г* **V** окисляют взбалтыванием с 40 *г* MnO_2 в 0,5 *л* C_6H_6 (18 час.); получают 5-формил-**I**, выход 69,8%, т. пл. 146—147° (из бзл.-петр. эф.). 3,3 *г* **III** кипятят 2 часа с 10 *мл* $(C_2H_5)_2N(CH_2)_3NH_2$ в 100 *мл* C_6H_6 и выделяют в виде трихлоргидрата 5-(3-диэтиламинопропиламино)-метил-**I**, выход 62,5%, т. пл. 220° (разл.). 13 *г* ЭЭ 5-карбоксиакридина восстанавливают действием $LiAlH_4$ в эфире и полученный 5-оксиметилакридан, выход 9 *г*, т. пл. 130—131° (разл.; из бзл.-петр. эф.), окисляют в 5-формилакридин, как указано для **V**, выход 6,5 *г*, т. пл. 146—147° (из водн. CH_3OH). Г. Браз

67535. **Местноанастезирующие вещества из ряда производных ациламиноакридина. Эттель, Нейман** (Lokální anesthetika odvozená od acylaminoakridinu. Ettel Viktor, Neumann Jiří), Chem. listy, 1957, **51**, № 10, 1906—1908 (чешск.)

Из 9-аминоакридина и $ClCH_2COCl$ в ацетоне получают 9-(хлорацетамидо)-акридин (**I**), выход 98,6%, т. пл. 212° (разл.; из сп.). При кипячении **I** с $NH(C_2H_5)_2$ в толуоле получают 9-(диэтиламиноацетамидо)-акридин (**III**), выход 90%, т. пл. 132° (из бзл.); дихлоргидрат, т. пл. 220° (разл.). К суспензии 22,6 *г* амида 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой к-ты в 45 *мл* CH_3OH приливают р-р CH_3ONa (из 8 *г* Na и 200 *мл* CH_3OH), прибавляют при 20° за 1 час 28,5 *г* Br_2, нейтрализуют CH_3COOH, отгоняют CH_3OH, остаток разбавляют водой, отделяют осадок уретана, нагревают его 1 час с 30%-ной H_2SO_4 и фильтрат подщелачивают водн. р-ром NaOH; получают 9-амино-1,2,3,4-тетрагидроакридин (**III**), выход 70%, т. пл. 198° (из сп.). Смесь **III** и $ClCH_2COCl$ нагревают 4 часа при 130—135° в запаянной трубке, получают 9-(хлорацетамидо)-1,2,3,4-тетрагидроакридин (**IV**), выход 90%, т. пл. 207° (из сп.). При кипячении **IV** с $NH(C_2H_5)_2$ в толуоле образуется 9-(диэтиламиноацетамидо)-1,2,3,4-тетрагидроакридин (**V**), выход 85%, т. пл. 80° (из водн. сп.); дихлоргидрат, т. пл. 235° (разл.). К кипящей смеси 7,7 *г* **V**, 7 *г* $NaHCO_3$ и 300 *мл* спирта в токе CO_2 постепенно прибавляют 200 *г* 4%-ной амальгамы Na, от-

деляют Hg и фильтрат упаривают в вакууме; получают 9-(диэтиламиноацетамидо)-1,2,3,4,9,10,11,12-октагидроакридин (VI), выход 93%, т. пл. 50°. **II**, **V** и **VI** обладают сильным местноанестезирующим действием, при сравнительно низкой токсичности. Jaromír Plešek

67536. Некоторые новые амебоцидные диамины. **Фанчер, Хаяо, Николс** (Some new amebicidal diamines. Fancher Otis E., Hayao Shin, Nichols Gust), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 6, 1451—1456 (англ.)

Синтезированы амебоцидные аналоги эметина $Ar(CH_2)_mN(R')CH(R)(CH_2)_nCH(R)N(R')(CH_2)_mAr \cdot 2HX$ (**Iа—о**), (**IIа—ж**), (**IIIа—ж**), (**IVа—ж**), (**Vа—ж**) и (**VIа—ж**), где **Iа—о** Ar = 3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3$, $m = 1$, X = Cl (неуказанные R' всюду H); **а** $n = 4$, R = C_2H_5; **б** $n = 4$, R = C_2H_5, R' = CH_3; **в** $n = 4$, R = *н*-C_4H_9; **г** $n = 4$, R = *изо*-C_5H_{11}; **д** $n = 4$, R = C_6H_{11}; **е** $n = 5$, R = *н*-C_4H_9; **ж** $n = 5$, R = *н*-C_4H_9, R' = CH_3; **з** $n = 5$, R = *изо*-C_5H_{11}; **и** $n = 6$, R = C_2H_5; **к** $n = 6$, R = C_2H_5, R' = CH_3; **л** $n = 6$, R = *н*-C_4H_9; **м** $n = 7$, R = H; **н** $n = 10$, R = C_2H_5; **о** $n = 10$, *R* = *н*-C_4H_9; **IIа—ж** Ar = 4-CH_3O-C_6H_4, X = Cl; **а** $m = 1$, $n = 0$, R = H; **б** $m = 1$, $n = 4$, R = *изо*-C_5H_{11}; **в** $m = 1$, $n = 4$, R = C_6H_{11}; **г** $m = 3$, $n = 5$, R = *изо*-C_5H_{11}; **д** $m = 1$, $n = 6$, R = C_4H_9, **е** $m = 3$, $n = 6$, R = H; **ж** $m = 1$, $n = 10$, R = *н*-C_4H_9; **IIIа—г** Ar = C_6H_5, X = Cl, **а** $m = 1$, $n = 4$, R = C_6H_{11}, **б** $m = 3$, $n = 5$, R = *изо*-C_5H_{11}; **в** $m = 1$, $n = 6$, R = *н*-C_4H_9, **г** $m = 1$, $n = 10$, R = C_2H_5; **IVа—г** Ar = 4-HOC_6H_4, $m = 1$, X = Br; **а** $n = 4$, R = *изо*-C_5H_{11}; **б** $n = 4$, R = C_6H_{11}; **в** $n = 6$, R = *н*-C_4H_9; **г** $n = 10$, R = C_2H_5; **Vа—з** Ar = 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, X = Cl; **а** $m = 1$, $n = 4$, R = C_6H_{11}; **б** $m = 1$, $n = 5$, R = *н*-C_4H_9; **в** $m = 1$, $n = 5$, R-*изо*-C_5H_{11}; **г** $m = 1$, $n = 6$, R = C_2H_5; **д** $m = 1$, $n = 6$, R = *н*-C_4H_9; **е** $m = 3$, $n = 6$, R = H; **ж** $m = 1$, $n = 10$, R = C_2H_5; **з** $m = 1$, $n = 10$, R = *н*-C_4H_9; **VIа—в** Ar = 3,4,5-$(CH_3O)_3$-C_6H_2, $m = 1$, X = 6; **а** $n = 4$, R = C_6H_{11}; **б** $n = 6$, R = *н*-C_4H_9; **в** $n = 10$, R = C_2H_5. Синтезированы также производные тетрагидроизохинолина (**VIIа—ж**), (**VIIIа—д**), (**IXа—д**) и (**Xа, б**). Метод получения соединений I—VI, где $m = 1$, показан на примере **Iж**, синтезированного конденсацией 2 молей натр-*н*-бутилмалонового эфира с 1 молем 1,5-дибромпентана в кипящем (4 часа) ксилоле в тетраэтиловый эфир пентадекантетракарбоновой-5,5,11,11 к-ты, т. кип. 208—212°/0,6 *мм*, из которого после гидролиза водно-спирт. р-ром KOH и декарбоксилирования при 175—185° получена пентадикарбоновая-5,11 к-та (XI), выход 45,3%, т. пл. 87—90°, превращенная по Шмидту в 5,11-диаминопентадекан (XII), конденсированный с пипероналом в смеси абс. спирта с C_6H_6 в N,N'-дипиперонилиден-5,11-диаминопентадекан (XIII), выход 97%, т. пл. 105—107°, причем в некоторых случаях из маточных р-ров было выделено в-во, т. пл. 74—75,5°, являющееся, вероятно, пространственным изомером **XIII** и гидрирующееся в соединение, дихлоргидрат (ДХГ), которого имеет т. пл. 163—165°. **XIII** гидрирован над скелетным Ni в N,N'-дипиперонил-5,11-диаминопентадекан (ДХГ, т. пл. 180—182°), метилированный кипячением 16 час. с HCOOH и CH_2O в **Iж**, выход 67%, т. пл. 142—144°. Аналогично **Iж** получены (указано в-во и т. пл. в °С): **Iа**, 252—253; **Iб**, 235—237; **Iв**, 193—195; **Iг**, 86—88; **Iд**, 230—232; **Iе**, 180—182; **Iж**, 142—144; **Iз**, 74—76; **Iи**, 254—256; **Iк**, 215—217; **Iл**, 186—189; **Iм**, 280—281; **IIа**, 285—287; **IIб**, 53—54; **IIв**, 257—258; **IIд**, 160—164; **IIIа**, 259—264; **IIIв**, 186—188; **Vа**, 237—245; **Vб**, 126—128; **Vв**, 67—69; **Vг**, 212—215; **Vд**, 163—166; **Vе**, 199—205; **Vж**, 156—158; **VIа**, 236—239; **VIб**, 130—134; а также **Iн**, о, **IIж**, **IIIб**, г, **Vз**, **VIв**, не имеющие определенной т-ры плавления, также как **IVб**, **г**. **IVа**, т. пл. 97—98°, и **IVв**, т. пл. 180—182°, получены гидролизом **IIб**, **д** 48%-ной HBr; **IIг**, т. пл. 233—236°, получен конденсацией *п*-метоксикоричного альдегида и 5,11-диамино-2,14-диметилпентадекана в спирте и гидрированием образующегося основания Шиффа над скелетным Ni. **IIе**, т. пл. 298—302°, синтезирован ацилированием 1,6-диаминогексана 3-(*п*-метоксифенил)-пропионовой к-той при 200° и восстановлением полученного диамида, т. пл. 187—188,5°, $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране. Получение производных дигидроизохинолина показано на примере **VIIIб**, т. пл. 210°, синтезированного нагреванием диамина N,N'-*бис*-гомовератрил-5,11-пентадекандикарбоновой к-ты (**XIVа**) с $POCl_3$, гидрированием продукта над Pt (из PtO_2), CH_3OH и обработкой его соответствующей к-той. Аналогично из диамидов (**XIVв—е**), (**XVа—и**) и (**XVIа—д**) получены (указаны в-во и т. пл. в °С): **VIIа**, 270—270,5; **VIIб**, ~170; **VIIв**, ~165; **VIIг**, 255—256,5; **VIIд**, 160—180; **VIIе**, 150—170; **VIIж**, ~170; **VIIIа**, 240—243; **VIIIб**, ~210; **VIIIв**, 265—266; **VIIIг**, 260—264; **VIIIд**, ~150; **IXа**, 279—280; **IXб**, 255; **IXв**, 275—278; **IXг**, 258—260; **IXд**, 254—255; причем в случаях **IXв**, **г**, **д** кроме основных продуктов выделены их изомеры, т. пл. 233, 207—210 и 205° соответственно. **XIVа**, т. пл. 145° (из ацетона) синтезирован обычным путем из хлорангидрида **XI** и гомовератриламина. Сходным путем синтезированы диамиды: **XIVб**, 174—175; **XIVв**, 150—152; **XIVг**, 109—110; **XIVд**, 152—154; **XIVе**, 157—160; **XVа**, 174; **XVб**, 200—201; **XVв**, 193; **XVг**, 98—102; **XVд**, 100—103; **XVе**, 107—109; **XVж**, 140—143; **XVз**, 170—171; **XVи**, 145—147; **XVIа**, 164—166; **XVIб**, 169—170; **XVIв**, 163—165; **XVIг**, 184—188; **XVIд**, 170—171; в случаях **XIVа**, **XVд** выделены изомеры, т. пл. 113—116° и 107—115°. **Xа**, т. пл. 227—231°, и **Xб** т. пл. 135—140°, получены гидрированием над Pt (из PtO_2) в CH_3OH дийодметилатов (ДИМ) 1,4-*бис*-(3-метил-6,7-диметокси - 3,4-дигидроизохинолил-1) - бутана (**XVII** основание) и 5,11-*бис*-(6,7-метилендиокси-3,4-дигидроизохинолил-1)-пентадекана (**XVIII**). 1,28 моля **XI** растворяют в 1,25 *л* конц. H_2SO_4, приливают 1,65 *л* C_6H_6, вносят (8 час., 35—40°) 4,28 моля NaN_3, нагревают 1 час при 45—50°, выливают на лед, добавляют 2,4 *кг* NaOH в 5 *л* воды и выделяют **XII**, выход 94,3%, т. кип. 139—140°/0,6 *мм*. Диамид N,N'-*бис*-(α-метилгомовератрил)-бутандикарбоново-1,4 к-ты кипятят 20 мин. с $POCl_3$, продукт растворяют в воде, подщелачивают NH_3 и получают **XVII**, т. пл. 150—150,5° (из CH_3OH); ДИМ, т. пл. 230—238°; аналогично получают **XVIII**, т. пл. 168—170°, и 5,11-*бис*-(6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолил-1)-пентадекан; ДИМ, т. пл. 120—130°. Д. Витковский

VIIа — ж $R^1 = R^2 = CH_3O$, $R^3 = CH_3$, X = Cl (неуказанные R всюду H); **а** $n = 2$; **б** $n = 4$, R = C_2H_5; **в** $n = 4$, R = C_2H_5, $R^4 = CH_3$; **г** $n = 5$; **д** $n = 5$, R = *н*-C_4H_9; **е** $n = 5$, R = *изо*-C_5H_{11}; **ж** $n = 6$, R = *н*-C_4H_9; **VIIIа—д** $R^1 = R^2 = CH_3O$, X = Cl; **а** $n = 4$, R = C_2H_5; **б** $n = 5$, R = *н*-C_4H_9; **в** $n = 5$, R = *изо*-C_5H_{11}; **г** $n = 6$, R = *н*-C_4H_9; **д** $n = 10$, R = C_2H_5; **IXа — д** $R^1 + R^2 = OCH_2O$, X = Cl; **а** $n = 4$, R = *н*-C_5H_{11}; **б** $n = 5$, **в** $n = 5$, R = *н*-C_4H_9; **г** $n = 6$; R = *н*-C_4H_9; **д** $n = 10$, R = C_2H_5; **Xа, б** X = J; **а** $n = 2$, $R^1 = R^2 = CH_3O$, $R^3 = R^4 = CH_3$; **б** $n = 5$, R = *н*-C_4H_9, $R^1 + R^2 = OCH_2O$, $R^4 = CH_3$; **XV** $R^1 = R^2 = CH_3O$, $R^3 = H$; **а** $n = 5$, R = *н*-C_4H_9; **б** $n = 4$, R = C_2H_5; **в** $n = 4$, R = *н*-C_5H_{11}; **г** $n = 5$, R = *изо*-C_5H_{11}; **д** $n = 6$, R = *н*-C_4H_9; **е** $n = 10$, R = C_2H_5; **XVI** $R^1 = R^2 = CH_3O$, $R^3 = CH_3$; **а** $n = 2$, R = H; **б** $n = 4$, R = C_2H_5; **в** $n = 4$, R = *н*-C_4H_9; **г** $n = 5$, R = H; **д** $n = 5$, R = *н*-C_4H_9; **е** $n = 5$, R = *изо*-C_5H_{11}; **ж** $n = 6$, R = *н*-C_4H_9; **з** $n = 6$; R = $C_6H_5CH_2CH_2$; **и** $n = 10$, R = C_2H_5; **XVII** $R^1 + R^2 = OCH_2O$, $R^3 = H$; **а** $n = 4$, R = $C_6H_5CH_2$; **б** $n = 5$, R = H; **в** $n = 5$, R = *н*-C_4H_9; **г** $n = 6$, R = *н*-C_4H_9; **д** $n = 10$, R = C_2H_5

67537. Синтез 5-кетолилолидина. **Астилл, Бокейд** (A synthesis of 5-ketolilolidine. Astill B. D.,

Boekelheide V.), J. Organ. Chem., 1958, **23,** № 2, 316—318 (англ.)

5-кетолилолидин (I) получен при циклизации N-(β-цианэтил)-индолина (II) в *о*-дихлорбензоле (III) с безводн. $AlCl_3$ (IV) и выделен при помощи реактива Жерара (V). Опыты циклизации II с IV и HCl (к-той) в хлорбензоле и N-(β-карбоксиэтил)-индолина (VI) по Фриделю — Крафтсу остались безуспешными. При восстановлении циангидрина I (VII) $LiAlH_4$ получен 5-аминометиллилолидин (VIII). При восстановлении I по Кижнеру получен лилолидин (IX), а при обработке NaN_3 по Шмидту — трициклич. амид строения (X) или (XI). Смесь 25 *г* индолина, 23 *г* $CH_2{=}CHCN$ и 25 *мл* CH_3COOH нагревают 12 час. в трубке при 145°; получают II, выход 87%, т. кип. 129—133°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5748, т. пл. 104—105° (из бзл.-гексана); йодметилат, т. пл. 142—144° (из гексана-сп.). Смесь 1,5 *г* II и 15 *мл* 10%-ного NaOH кипятят 2,5 часа и подкисляют до pH 5; получают VI, выход 54%, т. пл. 77—78,5° (из сп.). Смесь 50 *г* IV, 30 *мл* III и 10 *г* II нагревают 8 час. при 185°, выливают на лед, обрабатывают водяным паром и извлекают $CHCl_3$; при обработке экстракта V получают I, выход 13%, т. возг. 70—80°/0,5 *мм*, т. пл. 58—59° (из гексана); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 270° (разл.; из гексана — диоксана); оксим, т. пл. 152—154° (из гексана). Смесь 0,51 *г* I, 4 *мл* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$, 1 *г* KOH и 20 *мл* триметиленгликоля нагревают 1,5 часа при 180° и 2 часа при 215°; получают IX, выход 0,09 *г*, т. кип. 90—100°/0,5 *мм*; пикрат, т. пл. 167,5—168,5° (из сп.). Смесь 0,6 *г* I, 0,01 *г* KCN и 5 *мл* безводн. HCN оставляют при 5° на 3 часа, удаляют избыток HCN и извлекают кипящим гексаном; получают VII, выход 28%, т. пл. 110—112°. 0,17 *г* VII обрабатывают 1 *г* $LiAlH_4$ в эфире при кипении (24 часа); получают VIII, выход 0,05 *г*, т. кип. 130°/0,005 *мм*. Р-р 1 *г* I в 90 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают 2 *г* NaN_3 и 3,2 *г* конц. H_2SO_4 при 30° и упаривают; получают X (или XI), выход 18%, т. пл. 140—141° (из гексана). Л. Яхонтов

67538. Фотодимеризация акридизиниевых солей. Брадшер, Биверс, Джонс (Photodimerization of acridizinium salts. Bradsher Charles K., Beavers Leo E., Jones James H.), J. Organ. Chem., 1957, **22,** № 12, 1740—1741 (англ.)

При облучении солнечным светом или светом дневных ламп бромистый акридизиний (I) превращается в менее растворимый димер (II X = Br), строение которого доказывается гидрированием (спирт, PtO_2) в бензо-[c]-азабицикло-[4,4,0]-декан (III) и превращением при стоянии и при нагревании в спирте в I. 1 *г* моногидрата I облучали 5,5 часа и получили тригидрат II (X = Br) (IIa), выход 93%, т. пл. 260—263° (из сп.-эф.); пикрат, т. пл. 280—283° (из сп.); IIa не изменяется при кипячении (2 часа) с 48%-ной HBr. При кипячении 0,23 *г* IIa в 15 *мл* 95%-ного спирта (18 час.) получили I, выход 82,5%, т. пл. 236—237°. IIa нагревали с 6 н. HNO_3 (15 мин., 100°) и получили тригидрат II ($X = NO_3$), т. пл. 228—230° (из сп.-эф.). Добавлением $HClO_4$ к р-ру IIa получили II ($X = ClO_4$), т. пл. 294° (из воды), который при кипячении (12 час.) в спирте переходит в I (перхлорат), выход 67%, т. пл. 205°. Приведены кривые УФ-спектров I (перхлората), IIa и р-ра IIa после 10 дней стояния. Р. Окунев

67539. Химия иона акридизиния. II. Реакция Дильса — Альдера. Брадшер, Соломонс (Acridizinium ion chemistry. II. The Diels — Alder Reaction. Bradsher C. K., Solomons T. W. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80,** № 4, 933—934 (англ.)

Бромид акридизиния (I) при нагревании с избытком малеинового ангидрида в CH_3COOH (13 час., 100°) дает аддукт, выход 87%, т. пл. 244—246°, являющийся, по данным УФ-спектра, бромидом (IIa) 6,11,12,15-тетрагидро-(6,11,3′,4′) - фураноакридизинийдиона-13,15 (II); IIa гидролизуется разб. $HClO_4$ при 35° в перхлорат II (IIб), т. пл. 299,5—300,5° (из ацетона), *цис*-12,13-дикарбокси-6,11-дигидро-6,11-этанакридизиния (III), гидрирующийся над Pt (из PtO_2) в CH_3OH в перхлорат 12,13-дикарбокси-6,11-этанобензо-[b]-хинолизидина, т. пл. 236—237° (из разб. $HClO_4$). С диэтиловыми эфирами малеиновой (IV) (48 час., 95°) или фумаровой (10 час., 100°) к-т в присутствии CH_3COOH I образует один и тот же диэтиловый эфир *транс*-изомера III, выделенный в виде перхлората, выход 59%, т. пл. 182,5—183,5° (из разб. $HClO_4$), а с диметиловым эфиром IV — диметиловый эфир *транс*-изомера III; перхлорат, т. пл. 298,5—299° (разл.; из CH_3OH). При этерификации IIб 1%-ным спиртовым или метанольным р-рами HCl (кипячение 29 час.) образуются диэтиловый [выход 62%, т. пл. 262—263° (из сп.)] и диметиловый [выход 47%, т. пл. 249—250° (из CH_3OH)] эфиры III. С акрилонитрилом в присутствии CH_3COOH (кипячение 5 дней) I образует аддукт, вероятно имеющий строение 12(13)-диано-6,11-дигидро-6,11-этанакридизиния; перхлорат, т. пл. 176—180° (из сп.). Хинон не реагирует с I. Л. Щукина

67540. Синтез производных триметилендиоксиизохинолина. Томита, Такахаси (Tomita Masao, Takahashi Tohru), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77,** № 9, 1041—1042 (японск.; рез. англ.)

Взаимодействием $3,4\text{-}(HO)_2C_6H_3CHO$ и $BrCH_2CH_2CH_2Br$ в присутствии CH_3ONa получают $3,4\text{-}[(CH_3)_2O_2]\text{-}C_6H_3CHO$ (I); семикарбазон, т. пл. 188—190°. Из I и CH_3NO_2 в присутствии KOH получают $3,4\text{-}[(CH_3)_2O_2]\text{-}C_6H_3CH{=}CHNO_2$ (II), выход 72%, т. пл. 92—98°. II восстанавливают $LiAlH_4$ в $3,4\text{-}[(CH_3)_2O_2]C_6H_3CH_2CH_2NH_2$ (III), выход 58%; оксалат, т. пл. 175—178° (разл.). N-формильное производное III по р-ции Бишлер-Напиральского превращают в 6,7-триметилендиокси-3,4-дигидроизохинолин (IV); пикрат, т. пл. 181—185° (разл.). IV восстанавливают каталитически над Pd; получают 6,7-триметилендиокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (V); хлоргидрат, т. пл. 265—268° (разл.). Йодметилат IV восстанавливают $NaBH_4$; получают $2\text{-}CH_3\text{-}V$; пикрат, т. пл. 181—185° (разл.). А. Гуревич

67541. Синтез некоторых замещенных бензимидазолонов. Кларк, Пессолано (Synthesis of some substituted benzimidazolones. Clark Robert L., Pessolano Arsenio A.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 7, 1657—1662 (англ.)

Реакцией замещ. *о*-диаминобензола (I) с фосгеном или с мочевиной получены производные бензимидазола (II). Первый метод дает более чистые в-ва и с лучшим выходом (75—90% и 40—75% соответственно). Из некоторых II по р-ции Фриделя — Крафтса приготовлены ацилированные в бензольном кольце производные, которые затем восстановлены в алкильные производные. N,N′-диалкильные замещ. II могут быть получены ранее описанным методом (Pachter I. J., Kloetzel M. C., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74,** 1321), развитым для алкилирования амидов. Описаны также

методы получения замещ. I и других промежуточных в-в. Некоторые II обладают антиконвульсивной и антимитотивной активностями, а также действуют против лейкемии. В р-р замещ. I в разб. HCl пропускают $COCl_2$ и через несколько часов отфильтровывают II (метод А). Смесь 1 моля I или его хлоргидрата и 1,1 моля мочевины нагревают при 140° или выше, в зависимости от т-ры плавления смеси. Обычно образовавшийся замещ. II затвердевает, массу растворяют 2,5 н. NaOH, фильтрат подкисляют конц. HCl и отделяют II (метод Б). Р-р нитросоединения в спирте гидрируют при 2,8 *ат* над 5%-ным Pd/C, фильтрат упаривают и получают свободный амин или в спирт. р-р пропускают HCl и отделяют (иногда при добавлении эфира) хлоргидрат II (метод В); этот метод применен также для получения некоторых I. Соответствующие II и 5-кратное кол-во ангидрида к-ты кипятят 3 часа, при охлаждении получают N-ацил-**II** (метод Г). Смесь 1,13 моля II и 6,5 молей KOH (порошок) в 2 *л* ацетона размешивают и нагревают до кипения, прекращают нагревание, по каплям прибавляют р-р 3,04 моля CH_3J в 350 *мл* ацетона, затем нагревают 10 мин., декантируют верхний слой, остаток экстрагируют 3 раза ацетоном, соединенные вытяжки упаривают и получают N,N′-диметил-II, выход 87,5%, т. пл. 111—112° (из бзл.); р-ция с $CH_2{=}CHCH_2Br$ требует нагревания в течение 1 часа, а р-ция с $C_6H_5CH_2Cl$, $C_6H_5CH_2CH_2Br$ и C_2H_5J еще более (метод Д). Обычным путем проводят р-цию Фриделя — Крафтса для получения С-ацилированных II (метод Е). Суспензию 100 *г* 5-миристоил-II в 1,5 *л* спирта гидрируют (225°, 3,5 часа) над 10 *г* хромита Cu, катализатор экстрагируют горячим диоксаном и из объединенных фильтратов выделяют 65 *г* 5-тетрадецил-II, т. пл. 226° (метод Ж). Получены следующие замещ. II [перечисляются заместители, метод получения, т. пл. в °С (из разб. сп., кроме оговоренных)]: 4-CH_3, А, 302—303 (из CH_3OH); 4,6-$(CH_3)_2$, А, 337 (из CH_3COOH); 5,6-$(CH_3)_2$, Б, > 345 (из CH_3COOH); 4,5,6,7-$(CH_3)_4$, Б, 313—314 (из разб. CH_3COOH); 5-C_2H_5, А, 264—265 (из сп.); 4-C_2H_5, А, 261—265 (из сп.); 4-*изо*-C_3H_7, гидрированием 6-бромпроизводного в присутствии Pt, 232—233; 5-*н*-C_3H_7, А, 239—241; 5-*изо*-C_3H_7, А, 270—272 (из сп.): *н*-C_4H_9, А, 250; 5-*втор*-C_4H_9, А, 253—254; **5-*трет*-C_4H_9, А, 310**; 5-*н*-C_5H_{11}, Ж, 261—264; 5-*трет*-C_5H_{11}, А, 284—285; 5-*втор*-C_5H_{11}, А, 217—218 [из этилацетата (ЭА)]; 5- *изо*-C_5H_{11}, Ж, 256—259; 5-*н*-C_6H_{13}, А, 250—252 (из ЭА); 5-*н*-C_8H_{17}, Ж, 240—242 (из сп.); 5-C_6H_5, Б, 350 (из CH_3COOH); 5-*н*-$C_{14}H_{29}$, Ж, 226 (из сп.); 5-CH_3CO, А (?), 296—297; 5-C_4H_9CO, Е, 269—271; 5-*изо*-C_4H_9CO, Е, 268—270 (из сп.); 5-$C_7H_{15}CO$, Е, 246—247 (из сп.); 5-$C_{13}H_{27}CO$, Е, 229 (из сп.); 5-HO, А, 307—309; 5-CH_3O, А, 256—257 (из сп.); 5,6-$(CH_3)_2$, Б, 268 (из диоксана); 5-C_2H_5O, А, 272—273 (из CH_3COOH); 5-NH_2, В, > 340 (хлоргидрат); 5-F, А, 303; 4-*изо*-C_3H_7, 6-Br, А, 245—249; 5-Br, Н, 336—337 (из CH_3COOH); 4-Cl, А, 335—336; 4,6-Cl_2, Б, > 340 (из водн. диоксана); 5,6-Cl_2, Б, 345 (переосаждение из щел. р-ра); 4,5,6-Cl_3, 342 (то же); 5-NH_2CONH, кислый р-р амина обрабатывают KCNO, 345 (то же); 1,3-диаллил, Д, 53—54 (из петр. эф.); 1,3-$(C_6H_5CH_2)_2$, Д, 107—108 (из эф.); 1-C_2H_5, 5-CH_3, А, 115; 1,3-$(CH_3)_2$, 5-*трет*-C_4H_9, Д, 180—181; 1,3-$(CH_3)_2$, 5-*изо*-C_3H_7, Д, 142—143; 1,3-$[CH_2{=}C(CH_3)CH_2]_2$, Д, 85—86 (из петр. эф.); 1,3,5,6-$(CH_3)_4$, Д, 153—154 (из ЭА); 1-C_6H_5, А, 206—207 (из сп.); 1,3-$(CH_3)_2$, 5-Cl, Д, 163—164; 1,3,5-$(CH_3)_3$, Д. 103—105 (из эф.-петр. эф.); 1,3-$(CH_3)_2$, 5-CH_3O, Д, 92—93 (из бзл.-петр. эф.); 1,3-$(C_2H_5)_2$, Д, 68—69 (из петр. эф.); 1,5-$(CH_3)_2$, А, 197—199; 1-C_2H_5, А, 117—118 (из эф.-петр. эф.); 1,3-$(C_6H_5CH_2CH_2)_2$, Д, 74—75 (из эф.-петр. эф.); 1,3-$(CH_3)_2$, 5-Br, Д, 166—167 (из сп.); 1,3-$(CH_3)_2$, 5-C_2H_5O, Д, 104—105; 1-CH_3, 3-CH_3CO, Г, 120—121 (из сп.); 1-C_6H_5, 3-CH_3CO, Г, 137—138 (из сп.); 1,3-$(CH_3CO)_2$, 5-CH_3CONH, Г, 260—261 (из разб. CH_3COOH); 1-C_6H_5CO, II и C_6H_5COCl в $C_6H_5NO_2$ кипятят 4 часа, 212—213 (из сп.); 1,3-$(CH_3CO)_2$, 5-*трет*-C_4H_9, Г, 127—130 (из ЭА-петр. эф.); 1,3-$(C_2H_5CO)_2$, Г, 169—170 (из ЭА); 1,3-$(CH_3CO)_2$, 5-Cl, Г, 172—173 (из ЭА); 1,3-$(CH_3CO)_2$, 5-NO_2, Г, 131—132 (из сп.); 1,3-$(CH_3CO)_2$, 5,6-Cl_2, Г, 218—219 (из диоксана); 1-CH_3CO, 3-CH_3, Г, 120—121 (из сп.); 1-CH_3, 3-CH_2OH, 1-метил-II кипятят с водн. CH_2O (Monti L., Venturi M., Gazz. chim. ital., 1946, 76, 365), 153—154 (из сп.); 1-CH_3, 3-CH_3COOCH_2, Г, 115—116 (из ЭА); 1,3-$(C_6H_5COCH_2)_2$, Д, 197—198 (из водн. CH_3COOH); 1,3-$[(CH_3)_2NCH_2CH_2]_2$, Д, 238 (диперхлорат); 1-ксантил-**I**, 5-*трет*-C_4H_9, из *трет*-бутил-II (Monti L., Gazz. chim. ital., 1942, 72, 515), 253—254 (из ЭА); 1,3-$[(C_2H_5)_2NCH_2CH_2]_2$, Д, 142—143 (диперхлорат; из CH_3OH); 1,3-$(C_2H_5OOCCH_2)_2$, Д, 169—170 (из сп.); 1,3-$(HOOCCH_2)_2$, получен гидролизом эфира, 291—292 (из сп.); 1,3-$[(C_2H_5)_2NCH_2CH_2]_2$, 5-*трет*-C_4H_9, Д, 140 (диперхлорат); 1,3-$[(C_2H_5)_2NCH_2CH_2]_2$, 4,6-$(CH_3)_2$, Д, 201—203 (диперхлорат); 1,3-$[(CH_3)_2NCH(CH_3)CH_2]_2$, Д, 229—230 (диперхлорат); 1,3-$[(C_2H_5)_2NCH_2 \cdot CH_2]_2$, 5-$CH_3O$, Д 160—162 (диперхлорат); 1,3-$(CH_3)_2$, 5-NO_2, Д, 208—209 (из ЭА); 1,3-$(CH_3)_2$, 5-NH_2, В, 310 (хлоргидрат · 0,5H_2O; из CH_3OH-эф.); 1,3-$(CH_3)_2$, 5-H_2NCONH, Д, 350 (из водн. CH_3COOH); 5,6-NHCONH, восстановление 5,6-динитро-II и обработка диамина $COCl_2$, > 340 (полугидрат; из сп.); 5,6-$CH{=}CHCH{=}CH$, А, > 345 [из $HCON(CH_3)_2$-эф.]. К р-ру 100 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 180 *мл* конц. HCl прибавляют порциями (т-ра < 40°) 30 *г* 4-фенил-2-нитроанилина, размешивают 2 часа и через 12 час. выливают (т-ра < 10°) в р-р 350 *г* NaOH в 800 *мл* воды и через 3 часа отделяют 4-фенил-I, выход 20 *г*, т. пл. 102—103° (из сп. добавлением воды) (метод З); если замещ. I переводят в II, то диамин не выделяют, напр., 17,5 *г* 2-нитро-4-изопропилацетанилида в 125 *мл* конц. HCl омыляют (~100°, 3 часа) и при 50° медленно добавляют р-р 75 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и 15 *мл* конц. HCl в 30 *мл* воды, охлаждают, осветляют углем и обрабатывают $COCl_2$ (метод И) или восстановление проводят каталитич. методом В и фильтрат обрабатывают $COCl_2$ (метод К). Получены следующие I (перечисляются заместители, метод, т. пл. в °С): 3-CH_3, В, —; 3,5-$(CH_3)_2$, В, —; 4,5-$(CH_3)_2$, В, —; 3,4,5,6-$(CH_3)_4$, З, —; 4-C_2H_5, В, 308 [дихлоргидрат (ДХГ) из сп.-эф.]; 3,-C_2H_5, В, 258 (хлоргидрат; из сп.); 4-*н*-C_3H_7, В, 206—210 (ДХГ; из сп.-эф.); 4-*изо*-C_3H_7, В, 267 (ДХГ; из разб. сп.); 4-*н*-C_4H_9, В, 235 (ДХГ; из сп.); 4-*втор*-C_4H_9, В, 249—251 (ДХГ; из сп.-эф.); 4-*трет*-C_4H_9, К, —; 4-*трет*-C_5H_{11}, И, —; 4-*втор*-C_5H_{11}, В, 214—217 (ДХГ из сп.); 4-*н*-C_6H_{13}, К, —; 4-CH_3CO, В, 280—287 (хлоргидрат; из разб. сп.); 4-HO, И, —; 4-CH_3O, В, 227 (ДХГ; из сп.-эф.); 4,5-$(CH_3O)_2$, В, 230—250 (хлоргидрат; из разб. CH_3OH); 4-C_2H_5O, В, —; 4-F, И, —; 3-*изо*-C_3H_7, 5-Br, И, —; 4-Br, И, —; 3,5-Cl_2, З, —; 4,5-Cl_2, В, —; 3,4,5-Cl_3, —, —; 1-C_2H_5, 4-CH_3, В, 178—180 (ДХГ; из сп.); 1-C_6H_5, В, —; 1,4-$(CH_3)_2$, И, —; 1-C_2H_5, В, 188—193 (хлоргидрат); 4,5-$CH{=}CHCH{=}CH$, В, —. Ранее описанные замещ. 2-нитроанилины получены из ациламинов нагреванием 3 часа с HCl (к-той) или действием CH_3ONa (Verkade P. E., Witjens P. H., Recueil trav. chim.. 1943, 62, 201), (4-*н*-пропил-2-нитроанилин, т. пл. 59—60° (из разб. сп.). К смеси 47 *г* 4-ацетиламиноацетофенона (III) в 150 *мл* CH_3COOH и 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют при 40° 23 *мл* дымящей HNO_3, добавляют к прозрачному р-ру 18 *мл* HNO_3, размешивают 1 час, выливают в 1,5 *л* воды и получают 20 *г* 3-нитро-III, т. пл. 140—141° (из CH_3COOH). Аналогично получены следующие замещ. 2-нитроацетанилиды [перечисляются заместитель и т. пл. в °С (из разб. сп.)]: 4-*н*-C_3H_7, 135; 4-*изо*-C_3H_7, 81—82; 4-*втор*-C_4H_9, —; 4-*втор*-C_5H_{11}, —; 4-*трет*-C_5H_{11}, 53—54 (из петр. эф.); 4-*н*-C_6H_{13}, 51—52; 4-CH_3CO, 4-F, 72—73; 4-Br, 5-*изо*-C_3H_7, 139—141 (из сп.). Нагрева-

нием 10 г тозильного производного с 10 *мл* конц. H_2SO_4 и 5 *мл* CH_3COOH получают 4-метил-2-нитро-N-этиланилин, т. пл. 56—57° (из разб. сп.). Аналогично получено ранее описанное N-метильное производное. Методом Г получены следующие 4-замещ. ацетанилиды (перечисляется заместитель и т. пл. в °C): *н*-C_3H_7, —; *изо*-C_3H_7, —; *втор*-C_5H_{11}, 122—124 (из эф.-петр. эф.); *трет*-C_6H_{11}, —; *н*-C_6H_{13}, 74—76 (из петр. эф.); F, —; *изо*-C_3H_7, —. О. Кильдишева

67542. Изучение фталазинов и родственных соединений. III. Синтез 6-метокси- и 7-метокси-1-фенилфталазинов. Икэда, Канахара (Ikeda Tetsutaro, Kanahara Saburo), Канадзава дайгаку якугакубу кэнкю нэмпо, Annual Rept Fac. Pharmacy Kanazawa Univ., 1957, 7, 6—9 (японск.; рез. англ.)

Нитрованием фталимида (I) получают 4-нитро-I, т. пл. 198°, который восстанавливают в 4-амино-I, т. пл. 265—270°. Последний через стадию 4-окси-I превращают в 4-метоксифталиевую к-ту (II). Действием C_6H_5MgBr на ангидрид (II) получают смесь 2-C_6H_5CO-4-$CH_3OC_6H_3COOH$ (III), т. пл. 169—172°, и 2-C_6H_5CO-5-$CH_3OC_6H_3COOH$ (IV), т. пл. 153—155°. Взаимодействием III и $H_2NNH_2 \cdot H_2O$ получают 1-фенил-7-метоксифталазон-4 (V), т. пл. 244—245°. Аналогично из IV получают 1-фенил-6-метоксифталазон-4 (VI), т. пл. 218—219°. Из V с $POCl_3$ получают 1-фенил-4-хлор-7-метоксифталазин (VII), т. пл. 144—145°. Аналогично из VI получают 1-фенил-4-хлор-6-метоксифталазин (VIII), т. пл. 143—144°. Каталитич. восстановлением из VII получают 1-фенил-7-метоксифталазин, т. пл. 151—152° (пикрат, т. пл. 165—167°) и из VIII получают 1-фенил-6-метоксифталазин, т. пл. 111—112,5°; пикрат, т. пл. 162—164°. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 17973. А. Гуревич

67543. Некоторые N-замещенные производные 5-фенил-5-этилбарбитуровой кислоты. Адембри, Гелардони (Alcuni derivati dell'acido 5.fenil, 5.etil-barbiturico N-sostituiti. Adembri Giorgio, Ghelardoni Mario), Ann. chimica, 1958, 48, № 1, 34—39 (итал.)

Описаны различные способы получения 5-фенил-5-этилбарбитурил-1-уксусной к-ты (I) и расщепление I на оптич. антиподы. Смесь 5 *г* 5-фенил-5-этилбарбитуровой к-ты (II) и 1,9 *г* этиленкарбоната нагревают до т-ры плавления и эту т-ру поддерживают до прекращения выделения газов, после обработки C_6H_6 выпадает 5-фенил-5-этил-1-(β-оксиэтил)-барбитуровая к-та. К 15 *г* последней в 115 *мл* кипящей воды прибавляют 130 *мл* теплого р-ра 13 *г* $KMnO_4$, через 2 часа фильтрат подкисляют HCl и выделяют 12 *г* I·H_2O, т. пл. 98—102° (разл.; из воды). Смесь 5 *г* Na-соли II, 2,4 *г* $ClCH_2COOC_2H_5$ и 10,4 *мл* CH_3OH кипятят 2 часа, получают этиловый эфир I, т. пл. 129—131°. В аналогичных условиях из Na-соли II и $ClCH_2CONH_2$ образуется смесь амида I, т. пл. 178—180° (из воды), и 5-фенил-5-этилбарбитурил-1,3-диацетамида (III), т. пл. 218—220° (смесь разделяют обработкой диоксаном, в котором III нерастворим). 1 *г* этилового эфира I и 10 *мл* 20%-ной HCl кипятят 2 часа, выделяют I, выход 97%. Аналогично получают I из амида I. При гидролизе HCl III дает соответствующую дикислоту, т. пл. 210—212° (из воды); диэтиловый эфир (получают 10-часовым кипячением со спиртом и H_2SO_4), т. пл. 100—102°. Смесь 5 *г* II в 25 *мл* CH_3OH, 4 *г* $ClCH_2CONH_2$ и 2,3 *г* соды кипятят 2 часа, получают III. К 9,6 *г* I в 180 *мл* горячего спирта прибавляют 3,8 *г* L-(—)-фенилэтиламина, упаривают досуха, из остатка после перекристаллизации из воды получают соль с т. пл. 207—209°, $[\alpha]^{18}D$ +34,77° (*с* 2; сп.), и соль с т. пл. 168—172° (моногидрат), $[\alpha]^{18}D$ —39,88° (*с* 1; сп.). Последние при обработке избытком HCl дают соответственно *d*-I·H_2O, т. пл. 89—91° (из воды), $[\alpha]^{18}D$ +35,82° (*с* 1,7; сп.), и *l*-I·H_2O, т. пл. 88—91° (из воды), $[\alpha]^{18}D$ —35,46° (*с* 0,6; сп.). С. Завьялов

67544. Исследования в области синтеза производных триазола-1,2,4. Сообщение I. Некоторые 3-(*п*-алкоксифенил)-5-меркаптотриазолы-1,2,4. Сообщение II. Некоторые 3-(*п*-алкоксифенил)-5-алкилмеркаптотриазолы-1,2,4. Минджоян А. Л., Африкян В. Г., Дохикян А. А., Айкакан ССР Гитутюннери Академиаи тегекагир. Кимиакан гитутюннери серна, Изв. АН АрмССР, Сер. хим. н., 1957, 10, № 5, 357—362, 363—368 (рез. арм.)

I. Для биологич. испытания синтезированы 3-(*п*-алкоксифенил)-5-меркаптотриазолы-1,2,4 (I) из соответствующих замещ. тиосемикарбазидов. К 0,11 моля $H_2NCSNHNH_2 \cdot HCl$ в 70 *мл* сухого пиридина прибавляют (при т-ре от —5 до —1°, 2—3 часа) 0,1 моля хлорангидрида *п*-метоксибензойной к-ты, перемешивают 4 часа, через 12 час. выливают в 600 *мл* холодной воды, получают *п*-$CH_3OC_6H_4CONHNHCSNH_2$ (II), выход 80%, т. пл. 228° (из конц. CH_3COOH). Аналогично получают следующие *п*-алкоксибензоилтиосемикарбазиды (перечисляются алкил, выход в %, т. пл. в °C): C_2H_5, 87, 221; *н*-C_3H_7, 89, 208; $(CH_3)_2CH$, 69,7, 218; *н*-C_4H_9, 75,2, 205; $(CH_3)_2CHCH_2$, 82,1, 188; *н*-C_5H_{11}, 90, 203; $(CH_3)_2CH(CH_2)_2$, 76,8, 213. Р-р CH_3ONa (из 0,11 *г-атома* Na и 150 *мл* абс. CH_3OH), 0,1 моля II и 150 *мл* абс. CH_3OH нагревают при 145—150° 3 часа в автоклаве, фильтруют, отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 400 *мл* лед. воды, подкисляют HCl (к-той), получают I (алкил = CH_3), выход 72,1%, т. пл. 251° (из CH_3COOH). Аналогично получают следующие I (перечисляются алкил, выход в %, т. пл. в °C): C_2H_5, 87, 258; *н*-C_3H_7, 92,6, 260; $(CH_3)_2CH$, 87,1, 244; *н*-C_4H_9, 72,8, 235; $(CH_3)_2CHCH_2$, 78,9, 249; *н*-C_5H_{11}, 86, 246; $(CH_3)_2CH(CH_2)_2$, 90, 256.

II. Синтезированы 3-(*п*-алкоксифенил)-5-алкилмеркаптотриазолы-1,2,4 *п*-$ROC_6H_4C{=}NNHC(SR'){=}N$ (III). К р-ру CH_3ONa (из 0,05 *г-атома* Na и 150 *мл* CH_3OH) прибавляют 0,05 моля I, нагревают 2 часа, прибавляют 0,05 моля галоидного алкила, снова нагревают 2—3 часа, фильтруют, отгоняют р-ритель в вакууме, из остатка экстрагируют C_6H_6 III. Получены следующие III, где R = CH_3 (здесь и далее перечисляются R′, выход в %, т. пл. в °C, т. пл. хлоргидрата в °C): CH_3, 76,9, 124—125, 190; C_2H_5, 68,3, 128, 123; *н*-C_3H_7, 60, 147, 151; $(CH_3)_2CH$, 52, —, 153; *н*-C_4H_9, 60,4, 126, 90; $(CH_3)_2CHCH_2$, 70, 129, 117; *н*-C_5H_{11}, 69,4, 90, 144; $(CH_3)_2CH(CH_2)_2$, 61,3, 93, 110. Получены III (R = C_2H_5): CH_3, 68,3 186, 195; C_2H_5, 68,5, 160, 136; *н*-C_3H_7, 60, 132, 150; $(CH_3)_2CH$, 72,4, 150, 147; *н*-C_4H_9, 64,6, 129, 145; $(CH_3)_2CHCH_2$, 76,3, 119, 99—100; *н*-C_5H_{11}, 68,9, 126—127, 140; $(CH_3)_2CH(CH_2)_2$, 65,4, 120, 146. Получены III (R = = *н*-C_3H_7): CH_3, 45, 117, 185; C_2H_5, 68,7, 143, 170; *н*-C_3H_7, 43,5, 90, 134; $(CH_3)_2CH$, 50, 118, 149; *н*-C_4H_9, 52,5, 134, 117; $(CH_3)_2CHCH_2$, 67,4, 130, 121; *н*-C_5H_{11}, 69,2, 97, 145; $(CH_3)_2CH(CH_2)_2$, 62, 103, 141. Получены III (R = *изо*-C_3H_7): CH_3, 56, 157, 152, C_2H_5, 52, 2, 115, 125, *п*-C_3H_7, 57, 110, 116; $(CH_3)_2CH$, 61,5, 105, 112—113; *н*-C_4H_9, 68, 107 138: $(CH_3)_2CHCH_2$, 58,5, 93—94, 99; *н*-C_5H_{11}, 66,1, 110, 95; $(CH_3)_2CH(CH_2)_2$, 63,8, 131, 119—120. Получены III (R = *н*-C_4H_9): CH_3, 70,3, 159, 154; C_2H_5, 77,9, 113, 127; *н*-C_3H_7, 70,7, 116, 125; $(CH_3)_2CH$, 72, 118, 127; *н*-C_4H_9, 70,9, 115, 104; $(CH_3)_2CHCH_2$, 63, 117, 102; *н*-C_5H_{11}, 68,7 110, 113; $(CH_3)_2CH(CH_2)_2$, 67, 125, 120. Получены III [R = $(CH_3)_2CHCH_2$]: CH_3, 83,3, 175, 187; C_2H_5, 84,2, 119, 143; *н*-C_3H_7, 60,1, 110, 140; $(CH_3)_2CH$, 82,1, 95, 165; *н*-C_4H_9, 70, 115, 134; $(CH_3)_2CHCH_2$, 71,3, 118, 126; *н*-C_5H_{11}, 62, 110, 120; $(CH_3)_2CH(CH_2)_2$, 67,9, 104, 131. Получены III (R = *н*-C_5H_{11}): CH_3, 54, 199, 182; C_2H_5, 64,7, 117, 124; *н*-C_3H_7, 62,5, 97, 125; $(CH_3)_2CH$, 68,5, 103, 123; *н*-C_4H_9, 66,1, 105, 126; $(CH_3)_2CHCH_2$, 77,2, 110, 101; *н*-C_5H_{11}, 61,2,

115, 132; $(CH_3)_2CH(CH_2)_2$, 53,1, 106, 135. Получены III [R = $(CH_3)_2CHCH_2CH_2$]: CH_3 76,9, 140—141, 176; C_2H_5, 88, 103—104, 134; *н*-C_3H_7, 68, 114, 146; $(CH_3)_2CH$, 64,1, 104, 142; *н*-C_4H_9, 60,4, 124, 139; $(CH_3)_2CHCH_2$, 63,6, 122, 115; *н*-C_5H_{11}, 57,6, 112, 133; $(CH_3)_2CH(CH_2)_2$, 60, 109, 140.

Ю. Розанова

67545. Триазолы и бензотриазолы. Даль-Монте, Веджетти (Triazoli e benzotriazoli. Dal Monte D., Veggetti P.), Boll. scient. Fac. chim. industr., Bologna, 1958, 16, № 1, 1—9 (итал.; рез. англ.)

Описан синтез некоторых производных 1,2,3-триазола и бензотриазола. К $NaOC_2H_5$ (из 0,1 *г-атома* Na) в 40 *мл* спирта прибавляют 0,1 моля $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ и 0,1 моля *о*-хлорфенилазида, кипятят 2 часа, растворяют в миним. кол-ве воды, подщелачивают несколькими каплями 10%-ного NaOH, кипятят еще 2 часа, подкисляют HCl, при этом выпадает 1-(2′-хлорфенил)-4-карбокси-5-метил-1,2,3-триазол (I), выход 70%, т. пл. 167° (из сп.). Декарбоксилирование I и 1-(2′-метилфенил)-4-карбокси-5-метил-1,2,3-триазола (0,5 часа, соответственно 170—180° и 140—150°) приводит с выходами 55 и 60% к 1-(2′-хлорфенил)-5-метил, т. пл. 57° (из петр. эф.), и 1-(2′-метилфенил)-5-метил-1,2,3-триазолу, т. кип. 133—134°/4 *мм*. При окислении 1-арил-5-метил-1,2,3-триазолов посредством $KMnO_4$ в воде (водяная баня, 3—4 часа) с выходами ~70% получают соответствующие 5-карбоксипроизводные (приведены заместители бензольного и триазольного ядер, т. пл. в °С): 2′-Cl, 5-HOOC, 182 (из воды); 2′,4′-Cl_2, 5-HOOC, 183—184 (из водн. сп.); 2′,5′-Cl_2, 5-HOOC, 180 (из воды). Смесь ~ 0,01 моля 2,4-$Cl_2C_6H_3NO_2$, 0,06 моля *о*-$CH_3C_6H_4NH_2$ и 1,6 *г* CH_3COOK в 10—15 *мл* $C_6H_5NO_2$ кипятят 14 час., выделяют 2-нитро-5-хлор-2′-метил-ДФА (ДФА-дифениламин) (II), выход 78%, т. пл. 100° (из сп.). Аналогично из *о*-$CH_3OC_6H_4NH_2$ получают 2-нитро-5-хлор-2′-метокси-ДФА, т. пл. 102° (из сп.). 0,01 моля II и ~ 0,03 моля $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 5 *мл* конц. HCl нагревают несколько часов на водяной бане, получают 2-амино-5-хлор-2′-метил-ДФА (III), выход 50%, т. пл. 83° (из бзл.); хлоргидрат, т. пл. 202°. Аналогично образуются (приведены т. пл. в °С хлоргидрата): 2-амино-5-хлор-2′-метокси (IV), 198; 2-амино-5,2′-дихлор (V), 205; 2-амино-5-хлор-3′-метил (VI), 205, и 2-амино-5,3′-дихлор-ДФА (VII), 197. К смеси 0,01 моля *о*, *м*-$(H_2N)_2$-$C_6H_3CH_3 \cdot 2HCl$ в 30—40 *мл* воды и 1,5—2 *мл* конц. HCl при 0—5° добавляют ~0,01 моля $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, выделяют 4(7)-метилбензотриазол, выход 70%, т. пл. 150° (из бзл.). Аналогично получают (приведены исходный диамин, продукт р-ции, выход %, т. пл. в °С): 2,3-$(H_2N)_2C_6H_3OCH_3$, 4(7)-CH_3O (здесь и далее указаны заместители в бензотриазольном ядре), 65—68, 130—131 (из бзл.); 2,3-$(H_2N)_2C_6H_3Cl$, 4(7)-Cl, 62, 170 (из ксилола); 3-H_2N-4-$CH_3NHC_6H_3OCH_3$, 1-CH_3-5-CH_3O, 60, 128 (из лигр.); 2-CH_3NH-3-$H_2NC_6H_3OCH_3$, 1-CH_3-7-CH_3O, 66, 122 (из лигр.); 2-амино-2-метил-ДФА, 1-(2′-CH_3-C_6H_4), 60, 78—79 (из лигр.); 2-амино-2′-хлор-ДФА (р-ция проводится в водн. спирте), 1-(2′-ClC_6H_4), 80, 93—94 (из лигр.); 2-амино-3′-хлор-ДФА (здесь и далее хлоргидрат амина вводится в р-цию в лед. CH_3COOH), 1-(3′-ClC_6H_4), 75, 112 (из сп.); 2-амино-4′-хлор-ДФА, 1-(4′-ClC_6H_4), 78, 158 (из лигр.); 2-амино-2′-нитро-ДФА, 1-(2′-$O_2NC_6H_4$), 50, 117—118 (из лигр.); 2-амино-4-нитро-2′-метокси-ДФА, 1-(2′-$CH_3OC_6H_4$)-5-O_2N, 80, 160 (из толуола); 2-амино-4-нитро-3′-метокси-ДФА, 1-(3′-$CH_3OC_6H_4$)-5-O_2N, 85—90, 203 (из бзл.); 2-амино-4-нитро-3′-хлор-ДФА, 1-(3′-ClC_6H_4)-5-O_2N, 78, 188 (из толуола); III, 1-(2′-$CH_3C_6H_4$)-6-Cl, 60, 83—84 (из лигр.); IV, 1-(2′-$CH_3OC_6H_4$)-6-Cl, 60—65, 135 (из лигр.); V, 1-(2′-ClC_6H_4)-6-Cl, 60, 120 (из лигр.); VI, 1-(3′-$CH_3C_6H_4$)-6-Cl 80, 88 (из сп.); VII, 1-(3′-ClC_6H_4)-6-Cl, 75, 165 (из толуола). К 0,01 моля 2-O_2N-5-$ClC_6H_3NH_2$ в 260 *мл* воды при 0—10° добавляют 0,06 моля персульфата К в 9—10 *мл* H_2SO_4, *d* 1, 184, перемешивают 32 часа при 20°, получают 3-ON-4-$O_2NC_6H_3Cl$ (VIII), выход 85%, т. пл. 138—139° (из сп.). При взаимодействии эквимолярных кол-в нитрозобензолов и замещ. анилинов в CH_3COOH образуются соответствующие азобензолы [указаны исходные в-ва, время и т-ра р-ции, заместители азобензола, выход в %, т. пл. в °С (из лигр.)]: *о*-$ClC_6H_4NH_2$, *о*-$ONC_6H_4NO_2$, кипячение 5 мин. и несколько часов при ~20°, 2-NO_2-2′-Cl, 70, 132; *м*-$ClC_6H_4NH_2$ (IX), *о*-$ONC_6H_4NH_2$, несколько дней при ~ 20° или несколько часов при 35—40°, 2-O_2N-3′-Cl, 80, 93; *о*-$CH_3C_6H_4NH_2$, *о*-ON-*м*-$O_2NC_6H_3CH_3$ (X), до растворения осадка при 30—35°, 2,2′-$(CH_3)_2$-6-O_2N, 75, 71—72; *м*-$CH_3C_6H_4NH_2$, X, условия те же, 2,3′-$(CH_3)_2$-6-O_2N, 70, 65; IX, VIII, смешение реагентов при 30—40° и несколько часов при ~ 20°, 2-O_2N-5,3′-Cl_2, 85, 145 (из сп.); *о*-$CH_3C_6H_4NH_2$, *м*-O_2N-*n*-$NOC_6H_3CH_3$ (XI), 24 часа, 30°, 2-O_2N-4,2′-$(CH_3)_2$, 72, 104 (из сп.); *м*-$CH_3C_6H_4NH_2$, XI, 24 часа, 30° 2-O_2N-4,3′-$(CH_3)_2$, 65, 86 (из сп.); *о*-$ClC_6H_4NH_2$, X, 3 дня, ~ 20°, 2-O_2N-4-CH_3-2′-Cl, 60, 107; IX, X, 3 дня, 20°, 2-O_2N-4-CH_3-3′-Cl, 58, 132—133; *n*-$ClC_6H_4NH_2$, X, 3 дня, ~20°, 2-O_2N-4-CH_3-4′-Cl, 60, 125. 0,01 моля *м*-, *n*-$(O_2N)_2C_6H_3Cl$ и 0,02 моля *о*- или *м*-Cl-$C_6H_4NHNH_2$ дают (20 *мл* кипящего спирта, соответственно 2 и 1 час), 2-O_2N-5,2′-Cl_2-гидразобензол (XII), выход 70%, т. пл. 135° (из бзл.-лигр.), и 2-O_2N-5,3′-Cl_2-гидразобензол (XIII), выход 65%, т. пл. 154° (из сп.). Вышеуказанные азобензолы (0,01 моля) восстанавливают посредством Na_2S в водн. спирте (50—60°, 10—12 час.) (метод А) или $(NH_4)_2S$ в спирте (60—70°) (метод Б) и получают соответствующие 1-окси 2-арилбензотриазолов [приведены заместители бензольного и бензотриазольного ядер, выход в %, т. пл. в °С (из лигр.)]: 2′-CH_3, — (здесь и далее метод А), 60, 94; 2′-Cl, —, 55, 92; 4′-CH_3, —, 76, 121 (из сп.); 4′-CH_3O, —, 90, 145; 2′-Cl, 5-CH_3, 90, 133; 3′-Cl, — (здесь и далее метод Б), 80, 112; 2′-CH_3, —, 72, 118; 3′-CH_3, 4-CH_3, 66, 64—65; 4′-CH_3, 4-CH_3, 70, 92; 3′-Cl, 5-Cl, 85, 186 (из бзл.); 2′-CH_3, 6-CH_3, 75, 108; 3′-CH_3, 6-CH_3, 80, 88; 3′-Cl, 6-CH_3, 90, 143; 4′-Cl, 6-CH_3, 85, 178. При кипячении с CH_3COOH (40—45 мин.). XII и XIII дают с выходами соответственно 95 и 98% 1-окиси 2-(2′-хлорфенил)-5-хлор-[т. пл. 174—175° (из бзл.)] и 2-(3′-хлорфенил)-5-хлорбензотриазола. Смесь 0,01 моля *о*, *n*-$(O_2N)_2C_6H_3Cl$ в 10 *мл* спирта, 0,02 моля *о*-$CH_3C_6H_4NHNH_2$ и 0,01 моля CH_3COONa кипятят 6 час., выделяют 2-(2′-метилфенил)-5(6)-нитробензотриазол, выход 40%, т. пл. 114° (из лигр.). Восстановлением соответствующих 1-окисей избытком $SnCl_2$ в HCl (кипячение ~30 мин.) получают другие 2-арилбензотриазолы [приведены заместители в бензольном и бензотриазольном ядрах, выход в %, т. пл. в °С (из лигр.)]: 2′-CH_3, —, 73—75, 52 (из водн. сп.); 2′-Cl, —, 70, 92; 3′-Cl, —, 80, 147; 2′-CH_3, 4(7)-CH_3, 71, 50, 3′-CH_3, 4(7)-CH_3, 86, 84—85; 4′-CH_3, 4(7)-CH_3, 90, 105; 2′-CH_3, 5(6)-CH_3, 75, 76; 2′-Cl, 5(6)-CH_3, 80, 95; 3′-CH_3, 5(6)-CH_3, 68, 77—78; 3′-Cl, 5(6)-CH_3, 90, 125—126 (из сп.); 4′-Cl, 5(6)-CH_3, 95, 156; —, 5(6)-Cl, 80, 117 (из сп.); 2′-Cl, 5(6)-Cl, 82, 127—128; 3′-Cl, 5(6)-Cl, 86, 168 (из бзл.).

С. Завьялов

67546. О дитиилиумметинах. Вицингер, Зодер (Über Dithiyliummethine. Wizinger R., Soder L.), Chimia, 1958, 12, № 3, 79—81 (нем.)

Ион 1,3-дитиагидриндена предложено называть бендитиилием (I). Перхлорат 5-метил-I (II) получают из 3,4-толудитиола (III) и HCOOH в присутствии $HClO_4$, аналогично из III и CH_3COOH получают 2-метил-II (IV), а из III и RC_6H_4COOH (V) или RC_6H_4CH=$=CHCOOH$ (VI) получают окрашенные 2-(RC_6H_4)-II (VII) или 2-$(RC_6H_4CH{=}CH)$-II [VIII, R здесь и далее H, *n*-OCH_3, *n*-$N(CH_3)_2$ или другая ауксохромная группа] соответственно. II аналогично перхлорату флавилия присоединяет первичные, вторичные и третичные ароматич. амины, фенолы, анизол и α-$C_{10}H_7OC_2H_5$,

одновременно происходит дегидрирование и образуются окрашенные соли (ОС) типа **VII**. С **VI** (R = H) **II** образует ОС типа VIII, с $CH_2{=}C(C_6H_4R)_2$ образует ОС типа 2-[$CH{=}C(C_6H_4R)_2$]-**II** (**IX**) и с метилкарбениевыми солями образует ОС типа 2-($CH{=}CRR'$)-**II** (**X**). **IV** легко конденсируется с ароматич. альдегидами, кетонами и пиронами, образуя соединения типа **VIII**, IX, X, 2-($CH{=}CHCH{=}CRR'$)-II и 2-($CH{=}CHCH{=}CHC_6H_4R$)-II. При взаимодействии **III** или **II** с $CH_2(COOH)_2$ или **II** с **IV** в присутствии $HClO_4$ и $POCl_3$ получают перхлорат *бис*-(5-метилбензидитиилий-2)-монометина, а из **III** и $HOCOCH_2CH{=}CHCOOH$ или из **IV** и $HC(OC_2H_5)_3$ получают перхлорат *бис*-(5-метилбензидитиилий-2)-триметина.

Л. Виноград

67547. **Производные и аналоги 2-амино-1,3-оксатиациклопентана (2-амино-1,3-оксатиолана). Вагнер-Яурегг, Хёринг** (Über Derivate und Analoge des 2-Imino-1,3-oxathia-cyclopentans (2-Imino-1,3-oxathiolans). Wagner-Jauregg Theodor, Häring Marc), Helv. chim. acta, 1958, **41**, № 2, 377—385 (нем.)

При действии HCl на HOCRR″CHR′SCN [**Iа—е**, здесь и далее а R = R′ = R″ = H; **б** R = CH_3, R′ = R″ = H; в R = C_2H_5, R′ = H; R″ = CH_3; **г** R = $ClCH_2$, R′ = R″ = H; д R + R′ = $(CH_2)_4$, R″ = H; **е** R = R″ = H; R′ = C_6H_5] образуются этиленсульфид (**II**) и OCRR″CHR′SC=NH·HCl (**IIIа—е**). **IIIа—е** при действии KCNO превращаются в OCRR″CHR′SC=NCONH$_2$ (**IVа—е**). IIIа, б, е изомеризуется в ClCRR″CHR′SCONH$_2$ (**Vа**, б, е). **Vа** встречно синтезирован из 2-хлорэтантиола (VI) и NH_2COCl. Образование CH_3COOH при окислении II, IIIа, IVа и **Vа** посредством CrO_3 объясняется их промежуточной изомеризацией в тиоацетальдегид и его производные. **IVа, б** присоединяют воду, образуя HOCRR″CHR′SCONHCONH$_2$ (**VIIа, б**). Триметиленоксид (VIII) присоединяет HSCN медленнее, чем эпоксиды, и образует, по-видимому, $HOCH_2CH_2CH_2SCN$ (IX). HCl превращает IX в хлоргидрат 2-имино-1,3-оксатиациклогексана (X). **II** и пропиленсульфид (**XI**) присоединяют 2 моля HSCN, образуя $SCH_2CH_2SC{=}$$=NH\cdot HSCN$ (XII) и 4-метил-**XII** (**XIII**). HCl разлагает IIIа, б, е также, как OS-диэфироимид тиоугольной к-ты. **Vа** с NH_2COCl дает $ClCH_2CH_2SCONHCONH_2$ (XIV). XIV также получается при действии HCl на IVа. **Vа** при нагревании с K_2CO_3 до 50° в водн. спирте дает II, с KCNO, кроме того, осаждается моно-K-циануран (XV). Из IIIб и *н*-бутилкарбамилхлорида (XVI) получен OCH(CH_3)CH_2SC=NCONHC$_4$H$_9$ (**XVII**). **IVа, б, г, д, е, VIIб** и **XVII** снижают содержание сахара в крови кроликов при диабете, по силе действия занимают промежуточное положение между *n*-NH_2-$C_6H_4SO_2NHCONHC_4H_9$ и *n*-$CH_3C_6H_4SO_2NHCONHC_4H_9$, но имеют повышенную токсичность и неприятный запах. Эфирный р-р HSCN из 1 моля NH_4SCN (Vogelsang H. D. и др., Liebigs Ann. Chem., 1950, **569**, 183) смешивают при охлаждении льдом с 1 молем соответствующего эпоксида, оставляют на несколько часов (в случае стиролродангидрина на этой стадии выделяется IIIе, выход 5—10%) и получают **IIIа—е**, выход 40—80%, т. пл. IIIа 114—115°, **IIIб** 108—110°, **IIIд** ~200° (разл.), IIIе 110—111°. К р-рам **IIIв—е** в 50—100 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 1 моль KCNO в 100 *мл* воды, нагревают до 60—70°, охлаждают, фильтруют, кристаллизуют из спирта и получают **IVв—е** с выходами 80—90%, т. пл. **IVв** 156°, **IVг** 144,5—146,5°, **IVд** ~180° (разл.), IVе 133—135°. **IIIа, б, е** нагревают 30 мин. при т-ре ~100° с 2—3 ч. лед. CH_3COOH, кипятят 1—2 мин., разбавляют 2—5 ч. воды и получают соответственно **Vа, б, е**, выход 90, 7 и 72%, т. пл. 101—103°, 89—90° и 133—135° (из петр. эф.). К 9,5 *г* **VI** в 20 *мл* абс. эфира добавляют 9,5 *г* NH_2COCl в 50 *мл* эфира, через 7 час. упаривают и получают **Vа**, выход 13,5 *г*, т. пл. 101—103° (из воды). Через расплавленный $C_4H_9NH_2\cdot HCl$ пропускают при 280—290° $COCl_2$ и получают **XVI**. К смеси 25 *г* **IIIб** и 30 *мл* **XVI** добавляют порциями 25 *г* безводн. Na_2CO_3, затем 200 *мл* воды и получают **XVII**, выход 18 *г*, т. пл. 93—95° (из водн. сп.). Небольшой избыток **VIII**, т. пл. 48°, и эфирный р-р HSCN оставляют при 20° до исчезновения красной окраски, пропускают HCl (газ) при т-ре от —10 до 0°, упаривают и получают **X**, т. пл. 81,5—83° (из CH_3OH-CH_3COOH). Р-р 13,9 *г* **Vа** в 15 *мл* абс. диоксана нагревают 15 час. при 45° с 9 *г* NH_2COCl, добавляют воду, отсасывают и получают **XIV**, т. пл. 176,5—178° (из сп.). 60 *мл* абс. CH_3COOH насыщают 5 мин. HCl, добавляют 5 *г* **IVа**, нагревают 5 мин. при т-ре ~100°, охлаждают, добавляют 30 *мл* воды и получают **XVI**, т. пл. 179—180°. К р-ру 8 *г* **Vа** в 20 *мл* спирта добавляют р-р 12 *г* KCNO в 30 *мл* воды и осторожно нагревают до 50°, выделяется **II** и осаждается **XV**. В смесь 6,3 *г* **II** и 50 *мл* лед. CH_3COOH вносят при охлаждении 11,2 *г* KSCN, через 14 час. при т-ре 20° отсасывают, промывают эфиром и получают **XII**, т. пл. 109—125° (из CH_3OH-абс. эф.). **XII** в водн. спирте с AgCl дает хлоргидрат, т. пл. 220—221°. Аналогично **XII** из 15,5 *г* **XI** и 22,4 *г* KSCN в 100 *мл* CH_3COOH получают **XIII**, выход 0,7 *г*, т. пл. 86° (из CH_3COOH). Приведены ИК-спектры **IIIа** и **Vа** и электропроводность их водно-спирт. р-ров.

Л. Виноград

67548. **Этиленсульфид в синтезе гетероциклических соединений с двумя гетероатомами. IV. Синтез 3-арилтиазолидинов и 4-арилтиазанов-1,4. V. Синтез 3-арилтиазолидинтионов-2. Юрьев Ю. К., Дятловицкая С. В.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 3148—3151, 3152—3154

IV. Конденсацией некоторых N-(β-меркаптоэтил)-ариламинов (МА) с CH_2Br_2 (I) и 1,2-диброэтаном (II) синтезированы 3-арилтиазолидины и 4-арилтиазаны-1,4 соответственно. При этом также образуются нециклич. продукты конденсации, содержащие SH-группу. Конденсация МА с 1,2-дибромциклогексаном и 2,3-дибромбутаном не идет, по-видимому, из-за легкого отщепления галоидоводорода от последних в условиях р-ции (спирт. щелочь). Кипятят 4 часа 3,8 *г* N-(β-меркаптоэтил)-анилина (III) с 5 *г* **I**, 2,5 *г* безводн. CH_3COONa и 3,5 *г* безводн. Na_2CO_3 в 25 *мл* абс. спирта. Отгоняют спирт, остаток разбавляют водой и экстрагируют эфиром. Выход 3-фенилтиазолидина 46%, т. кип. 159—161°/11 *мм*, т. пл. 31—32°. Из соответствующих МА аналогично получают 3-*n*-толилтиазолидин с выходом 50%, т. пл. 79—80°, и 3-*n*-анизилтиазолидин, выход 51%, т. пл. 84—85° (все из 80%-ного сп.). Конденсируют 8,35 *г* N-(β-меркаптоэтил)-*o*-толуидина (IV) с 10 *г* I как описано выше. Фракцию с т. кип. 144—149°/10 *мм* (3,4 *г*) перегоняют, получая 3-*o*-толилтиазолидин, выход 38%, т. кип. 147,5—148,5°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5980, d_4^{20} 1,1192. После конденсации 9,15 *г* N-(β-меркаптоэтил)-*o*-анизидина (V) с 10 *г* I из фракции с т. кип. 142—144°/2 *мм* (4,6 *г*) выделяют 3-*o*-анизилтиазолидин, выход 47%, т. кип. 143—144°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,6010, d_4^{20} 1,1759; хлоргидрат, т. пл. 139—140° (из сп.). Кипятят 5 час. смесь 15,3 *г* **III**, 22,5 *г* **II**, 10 *г* CH_3COONa и 14 *г* Na_2CO_3 в 100 *мл* абс. спирта и выделяют, как указано выше, 4-фенилтиазан-1,4, выход 54%, т. кип. 138—141°/5 *мм*, т. пл. 34°. Аналогично синтезированы замещ. тиазаны-1,4 [перечисляются заместитель, выход в %, т. кип. в °C/*мм* и т. пл. в °C (из сп.)]: 4-*n*-толил, 52, 132—133/3, 32,5—33; 4-*o*-анизил, 39,5, 145—148/3, 51; 4-*n*-анизил, 51, —, 76—76,5.

V. МА гладко конденсируются с CS_2 в спиртово-щел. среде в 3-арилтиазолидинтионы-2 (**VI**). Строение последних доказано превращением их посредством HgO в 3-арилтиазолидоны-2 (**VII**). В отличие от своих параизомеров IV и V дают VI с низкими выходами, что отмечалось и при других конденсациях орто-замещ. МА (см. сообщение III, РЖХим, 1958, 50414). К р-ру 0,02 моля МА в 10 *мл* абс. спирта добавляют 0,02 моля KOH и 0,04 моля CS_2, кипятят 8 час., отгоняют избыток CS_2 и спирт и получают VI [перечислены арил, выход в %, т. пл. в °C (из сп.)]: C_6H_5, 78, 133—134 (**VIII**); *n*-$CH_3C_6H_4$, 83, 126,5—127; *o*-$CH_3C_6H_4$, 31, 128—129; *n*-$CH_3OC_6H_4$, 70, 120,5—121; *o*-$CH_3OC_6H_4$, 5,5, 135,5—136. Кипятят 4 часа смесь 25 ммолей **VIII** с 46 ммолями HgO в 10 *мл* лед. CH_3COOH. Горячий р-р фильтруют, отгоняют CH_3COOH в вакууме, остаток растворяют в горячем безводн. CH_3OH и фильтруют от примесей. Выход 3-фенилтиазолидона-2 70%. Аналогично получают VII из прочих VI с выходами 40—60%.

А. Точилкин

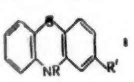
67549. Гетероциклические производные метилкетонов. **Степанов Ф. Н., Давыдова С. Л.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 4, 891—896

Конденсацией 2-метилзамещ. азотистых гетероциклов (Iа—д) со сложными эфирами получены кетоны (**IIа—и**). По степени возрастающей активности при этой р-ции I располагаются в ряд: **Iв** < **Iг** < **Iд** < **Iб** < < **Iа**. IIа—з образуются также при конденсации ортозамещ. анилинов с β-кетоэфирами. Этим путем получен и II (X = NH, R = C_6H_5) (**IIк**), который не удалось синтезировать из I (X = NH) и $C_6H_5COOC_2H_5$. II содержат активную CH_2-группу и при конденсации с *n*-$(C_2H_5)_2NC_6H_4NO$ дают азометиновые красители (**III**). К 5 *г* C_2H_5OK в 50 *мл* C_6H_6 прибавляют 7,5 *г* $C_6H_5COOC_2H_5$ и 7,5 *г* **Iа**, нагревают 4 часа, медленно отгоняя азеотропную смесь C_6H_6 со спиртом, прибавляют 2 н. CH_3COOH до растворения осадка и выделяют из бензольного слоя **IIа**, выход 27,7%, т. пл. 110—111° (из CH_3OH). Аналогично синтезируют (указано в-во, выход в % и т. пл. в °C): **IIб**, 21,5, 88—88,5 (из водн. CH_3OH); **IIв**, 5,3, 186,5—187 (из водн. CH_3OH); **IIг**, 8,6, 151—151,5 (из CH_3OH); **IIд** (из **Iа** и $CH_3COOC_2H_5$ нагреванием в C_6H_6 в присутствии C_2H_5OK, 24 часа) 2,7, 116—116,5 (из CH_3OH); **IIе** (из **Iа** и *n*-$CH_3OC_6H_4COOC_2H_5$), 44,9, 114—114,5 (из ксилола); **IIж** (из **Iа** и *n*-$ClC_6H_4COOC_2H_5$), 55,7, 141—142 (из ксилола); **IIз** [из **Iа** и *n*-$C_6H_4(COOC_2H_5)_2$], 78,9, 150,5—151,5 [из лед. CH_3COOH; при кристаллизации остается нерастворенным ω-терефталоил-*бис*-(2-метилбензтиазол) (**IV**), выход 1,68%, т. пл. 255—256° (из C_6H_5Cl)]; **IIи**, 11,3 (из **Iд**), 114—115 (из CH_3OH). Гидролиз **IIз** 5%-ным спирт. NaOH на холоду приводит к **II** (X = S, R = *n*-HOCO-C_6H_4) (**IIл**), выход 90,9%, т. пл. 251,5—252,5° (из лед. CH_3COOH). **IIд** синтезирован также из 6,25 *г* *o*-$NH_2C_6H_4SH$ и 7,8 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ в 70 *мл* ксилола аналогично **IIа**, выход 46,3%. Таким же образом синтезированы (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °C): **IV** (из *o*-$NH_2C_6H_4SH$ и *n*-$C_6H_4(COCH_2COOC_2H_5)_2$), 77,6, —; **IIе** (из *o*-$NH_2C_6H_4SH$ и *n*-$CH_3OC_6H_4COCH_2COOC_2H_5$), 37,5, —; **IIк** (из *o*-$C_6H_4(NH_2)_2$ и $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$), 81,8, 195—195,5 (из CH_3OH); **II** (X = S, R = *n*-$NO_2C_6H_4$) (из *o*-$NH_2C_6H_4SH$ и *n*-$NO_2C_6H_4COCH_2COOC_2H_5$), 15,4 (211,5—212,5 (из бзл.); **II** (X = S, R = $C_{18}H_{37}CO$) (из *o*-$NH_2C_6H_4SH$ и $C_{18}H_{37}COCH_2COOC_2H_5$), 36,1, 59,5—6[...] (из CH_3OH). Для получения **III** эквимолярные кол-[ва] II и *n*-$(C_2H_5)_2NC_6H_4NO$ кипятят в безводн. спир[те] 30 мин. в присутствии небольшого кол-ва пиперидина. Синтезированы **III** (указаны исходный **II**, выход в %, т. пл. в °C, цвет и λмакс. в *мμ* соответствующего **III**): **IIа**, 69,5 236—237, оранжевый (ОР), 462; **IIб**, 45,6, 197—198, ОР, 462; **IIг** 32,9, 174—175, коричневый, 445; **II**[...] (конденсация проводилась с *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4NO$), 69,[...] 136—137, красный, 450; **IIе**, 55,7, 178—179, ОР, 460; **II**[...] 76,4, 164—165, ОР, 465; **IIз**, 36,1, 214—215, красный, 45[...]; **IIл**, 71,4, 145—146, ОР, 462; **IV**, 57,7, 225—226, коричневый, —. 1,26 *г* **IIа** и 1,06 *г* C_6H_5CHO в 60 *мл* пиридина кипятят 2 часа в присутствии 3 капель пиперидина и выливают в 5%-ную H_2SO_4. Выход бензилиденового производного **IIа** 70,3%, т. пл. 119—119,5° (из лед. CH_3COOH).

Г. Бра[...]

67550. Новый класс невроплегических соединений производных фентиазина. **Шмитт, Буатар, Ко[...]мов, Халлот, Сюкет** (Sur une nouvelle classe de composés neuroplégiques dérivés de la phénothiazine. Schmitt Josef, Boitard Jean, Comoy Pierre, Hallot André, Suquet Michel), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 7, 938—947 (франц.)

В целях получения невроплегич. в-в синтезирован новый класс производных фентиазина (**I**). Соедине-



ния, имеющие R = γ-диметиламинопропил и в положении 3 ацил [от $COCH_3$ до $CO(CH_2)_3CH_3$] уменьшают токсичность с увеличением ацильной цепи; адренолитич. и депрессивное действие на центральную нервную систему достигает максимума при $COCH_2CH_3$. Нагревают постепенно (160—200°, 4—5 час.) 169 *г* фентиазина и 121 *г* $(CH_3CH_2CO)_2O$, прибавляют при перемешивании 210 *мл* петр. эфира и получают **I** (R = $COCH_2CH_3$, R′ = H) (**Iа**), выход 94%, т. пл. 91—92° (из абс. сп.). К 534 *г* $AlCl_3$ постепенно прибавляют 255 *г* **Iа** в 800 *мл* CS_2, кипятят 1 час, приливают 157 *г* CH_3COCl и кипятят 2 часа, охлаждают, отделяют комплекс и разлагают его смесью льда и HCl; получают **I** (R = CH_3CH_2CO, R′ = $COCH_3$) (**Iб**), выход 77%, т. пл. 127—128° [из этилацетата (**II**)]. Аналогично получены I, где R = CH_3CH_2CO (приводятся R′, т. пл. в °C): $COCH_2CH_3$, 138 (из **II**); $CO(CH_2)_2CH_3$, 113—114 (из циклогексана); $CO(CH_2)_3CH_3$, —; $COCH_2Cl$ (**Iв**), 153—154 (из **II**). Кипятят 149 *г* **Iб** в 750 *мл* спирта, прибавляют 34 *г* KOH в 34 *мл* воды, после выпадения осадка кипятят 1 час, отгоняют в вакууме р-ритель, добавляют к остатку 500 *мл* воды и подкисляют HCl, выпадает **I** (R = H, R′ = $COCH_3$) (**Iг**), выход (использован маточный р-р) 97%, т. пл. 188—189° (из **II**). Аналогично получены I, где R = H (приводятся R′, выход в %, т. пл. в °C): $COCH_2CH_3$, 72, 172—173 (из **II**); $CO(CH_2)_2CH_3$, 51, 19[...] (из **II**); $CO(CH_2)_3CH_3$, 68, 199 (из ксилола); $COCH_2Cl$, 79, 200—202 (разл.; из ксилола). К 100 *г* **Iв** прибавляют 200 *мл* безводн. пиридина, растворяют осадок при легком нагревании, затем нагревают (80°, 10 мин.), охлаждают и выливают в 500 *мл* абс. эфира; выпавшую соль пиридиния промывают 500 *мл* эфира и кипятят до растворения в 300 *мл* спирта; медленно прибавляют 1 *л* 10%-ного р-ра соды, кипятят 10 мин. и отгоняют спирт в вакууме при ~ 100°, остаток нейтрализуют 500 *мл* разб. HCl; выпадает **I** (R = H, R′ = COOH), выход 91%, т. пл. 274—276° (возгонка при 250°/0,5 *мм*; из CH_3COOH); метиловый эфир, т. кип. 215—225°/0,5 *мм*, т. пл. 167—168° (из **II**); этиловый эфир, т. кип. 230—240°/0,5 *мм*, т. пл. 152—153° (из **II**), получены ранее описанным методом (Baltzly R. и др.,

a—д Y = CH_3, a X = S, б X = O, в X = Se, г X = NCH_3, д X = CH=CH; IIа—и Y = CH_2-CRO, а X = S, R = C_6H_5; б X = O, R = C_6H_5; в X = Se, R = C_6H_5; г X = NCH_3, R = C_6H_5; д X = S, R = CH_3; е X = S, R = *n*-$CH_3OC_6H_4$; ж X = S R = *n*-ClC_6H_4; з X = S, R = *n*-$C_2H_5OCOC_6H_4$; и X = CH=CH R = C_6H_5; III Y = C(CRO)=$NC_6H_4N(C_2H_5$ — *n*

J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 2673). Нагревают (автоклав, 110—115°, 1,5 часа), 80,4 *г* **Iг** и 320 *мл* 20%-ного р-ра $COCl_2$ в толуоле; отгоняют при ~ 100° толуол; из остатка экстрагируют горячим эфиром I (R = COCl, R′ = $COCH_3$) (Iд), выход 80%, т. пл. 116—117° (из II). Аналогично получены I, где R = COCl (приводятся R′, т-ра р-ции в °C, время р-ции в часах, выход в %, т. пл. в °C): $COCH_2CH_3$, 105—110, 3, 85, 158 (из II); $CO(CH_3)_2CH_3$, 105—110, 3, —, —; $CO(CH_2)_3CH_3$, 105—110, 4,5, 35, 79 (из циклогексана-петр. эф.); $COOCH_3$, 105—110, 1,5, 80, 144—145 (из II); $COOC_2H_5$, 105—110, 1,5, —, —; OCH_3, 100—110, 2,5, 71, 96—97 (из циклогексана). Кипятят (15 час.) 30 *г* I, 11,5 *г* 3-диметил-аминопропанола-1 и 200 *мл* безводн. ацетона; после охлаждения отделяют хлоргидрат **Iд**, (R = $COO(CH_2)_3N(CH_3)_2$, R′ = $COCH_3$), выход неочищ. 75%, т. пл. 213—215° (разл.; из абс. сп.). Аналогично получены хлоргидраты I, где R = $COO(CH_2)_nNR_2''$ (приводятся R′, R″, *n*, время р-ции в часах, выход в % и т. разл. в °C хлоргидрата): $COCH_3$, CH_3, 2, 8, 75, 245; $COCH_3$, C_2H_5, 3, 8, 85, 178—179 [из *изо*-C_3H_7OH (III)]; $COCH_2CH_3$, CH_3, 2, 8, 60, 207—209 (из абс. сп.); $COCH_2CH_3$, CH_3, 3 (**Iе**), 15, 75, 207—209 (из абс. сп.); $COCH_2CH_3$, C_2H_5, 3, 5, 91, 189—190 (из абс. сп.); $CO(CH_2)_2CH_3$, CH_3 (**Iж**), 3, 7, 50, 182 (из III); $CO(CH_2)_2CH_3$, C_2H_5, 3, 6, 46, 181 (из III-петр. эф.); $CO(CH_2)_3CH_3$, CH_3, 3, 8, 86, 186 (из III); $COOCH_3$, CH_3, 3, 4, —, —; $COOC_2H_5$, CH_3, 3,4, —, —; OCH_3, CH_3, 3, 15, —, 159—160 (оксалат, из абс. сп.). Растворяют 7,5 *г* **Iе** в миним. кол-ве воды, подщелачивают р-ром соды и извлекают основание эфиром; р-ритель отгоняют, декарбоксилируют в вакууме при 190—200°, остаток перегоняют, т. кип. 235—245°/0,4 *мм*, растворяют его в небольшом кол-ве кипящего C_6H_6; при охлаждении выпадает 3-пропионилфентиазин, который отделяют и из р-ра отгоняют в вакууме C_6H_6 и затем I [R = $(CH_2)_3N(CH_3)_2$, R′ = $COCH_2CH_3$], выход 83%; оксалат (получен в абс. спирта), выход 98%, т. пл. 147—149° (из CH_3OH), или из 35 *г* **Iж** содой и эфиром выделяют основание, которое растворяют в 80 *мл* *м*-диметоксибензола, прибавляют 0,4 *г* Cu (порошок) и постепенно нагревают до ~ 180° (до прекращения выделения CO_2), отгоняют р-ритель в вакууме и получают масло, т. кип. 240—260°/1 *мм*; растворяют его в разб. HCl и экстрагируют II осадок 3-бутирилфентиазина, подщелачивают кислый р-р и извлекают C_6H_6 основание, т. кип. 260—270°/1 *мм*, к р-ру которого (10 *г*) в II прибавляют горячий р-р 3,4 *г* малеиновой к-ты в 50 *мл* II и нагревают до кипения; при охлаждении выпадает соответствующий малеат. Аналогично получены I, где R = $(CH_2)_nNR_2''$; приводятся значения R′, R″, *n*, выход основания в % и т. кип. в °C/*мм*, оксалат, выход в % и т. пл. °C, малеат, выход в % и т. пл. в °C: $COCH_3$, CH_3, 2 (**Iз**), 60, 230—240/0,5 *мм*, 80, 197—198 (разл.; из CH_3OH), 73, 119—121 (из III); $COCH_3$, CH_3, 3 (**Iи**), 78, 220—240/0,5, 90, 187—189 (разл.; из CH_3OH), 89, 135—136 (из II); $COCH_3$, C_2H_5, 3, 69, 225—235/0,3, 70, 145—147 (из III), —, —; $COCH_2CH_3$, CH_3, 2, 50, 230—240/0,5, —, —, 68, 120—122 (из III); $COCH_2CH_3$, CH_3, 3, 60, 245—260/0,5 (т. пл. 69—70), —, —, 84, 135 (из ацетона); $COCH_2CH_3$, C_2H_5, 3, 60, 225—230/0,3, 65, 147—149 (разл.; из III), —, —; $CO(CH_2)_2CH_3$, CH_3, 3, 50, 260—270/0,7, —, —; 55, 132—133 (из ацетона); $CO(CH_2)_2CH_3$, C_2H_5, 3, 57, 250—260/0,5, —, —, 83, 110—111 (из II); $CO(CH_2)_3CH_3$, CH_3, 3, 61, 230—240/0,4, —, —, 65, 110—111 (из II); $COOCH_3$, CH_3, 3, 45, 235—250/0,4, 60, 138—140 (оксалат, из абс. сп.), —, —; $COOC_2H_5$, CH_3, 3, 79, 225—230/0,5, —, —, 75, 147—148 (из ацетона); OCH_3, CH_3, 3, —, 225—230/0,4, —, 180—181 (разл.; из абс. сп.), —, —. Слегка нагревают 10 *г* основания **Iз**, 8 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 60 *мл* воды; гомогенную смесь кипятят 0,5 часа, нейтрализуют теплый р-р содой и снова кипятят 10 мин., охлаждают и при pH 10 отделяют соответствующий оксим, выход 94%, т. пл. 230—232° (из диоксана). Аналогично получены оксимы из I, где R = $(CH_2)_nN(CH_3)_2$ (приводятся R′, *n*, оксим, выход в %, т. пл. в °C): $COCH_3$, 3, 81, 155—156 (из II); $COCH_2CH_3$, 2, 95, 189—190 (из II); $COCH_2CH_3$, 3, 51, 167—168 (из абс. сп.); $CO(CH_2)_2CH_3$, 3, 53, 142 (из асб. сп.); $CO(CH_2)_3CH_3$, 3, 59, 142 (из абс. сп.). В токе N_2 к 0,5 *г* $LiAlH_4$ в 50 *мл* абс. эфира приливают постепенно р-р 5 *г* **Iи** в 50 *мл* абс. эфира, через 15 мин. прибавляют по каплям II и затем разб. р-р соды, из эфирного слоя выделяют 3-(1′-оксиэтил)-10-γ-диметиламинопропилфентиазин, выход 100%; кислый оксалат (получают в ацетоне), выход 100%, т. пл. 139—141° (из ацетона). Нагревают 8 час. с отгонкой образующегося ацетона 6 *г* **Iб**, 6 *г* (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ и 60 *мл* безводн. III; р-ритель выпаривают в вакууме, остаток нагревают в 50 *мл* 20%-ного р-ра соды, экстрагируют II; экстракт выпаривают, остаток кипятят 15 мин. в 100 *мл* 5%-ного спирт. р-ра KOH, добавляют 4 объема воды, выпадает 3-(1′-оксиэтил)-фентиазин, выход 56%, т. кип. 230—240°/0,4 *мм*, т. пл. 146—147° (осаждение петр. эф. из р-ра в эф.; из циклогексана). К р-ру I в абс. спирте прибавляют CH_3J в абс. спирте, оставляют на 12 час. и получают йодметилаты I, где R = $(CH_2)_nN(CH_3)_3J$ (приводятся R′, *n*, выход в %, т. пл. в °C): $COCH_3$, 2, 92, 228—230 (разл.; из CH_5OH), $COCH_3$, 3, 90, 99—101 (из абс. сп.); $COCH_2CH_3$, 2, 95, 239—240 (из CH_3OH); $COCH_2CH_3$, 3, 70, 79—80 (из III).

П. Соков

67551. Новый класс невроплегических соединений, производных фентиазина. Сообщение 2. Шмитт, Алло, Комуа, Сюке, Фаллар, Буатар (Sur une nouvelle classe de composés neuroplégiques dérivés de la phénothiazine, (2e mémoire). Schmitt Josef, Hallot André, Comoy Pierre, Suquet Michel, Fallard René, Boitard Jean), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11—12, 1474—1481 (франц.)

Методом, описанным ранее (см. пред. реф.), синтезированы 3-ацетил-(I)- и 3-пропионил-(II)-10-(β-диметиламинопропил)-фентиазины, изомеры интересных в фармакологич. отношении 3-ацетил-10-(γ-диметиламинопропил)-фентиазина (ацепромазина) (III) и соответствующего 3-пропионилсоединения (IV). Строение цепи при $N_{(10)}$ в **I** и **II**, вероятно, отвечает форме $(CH_3)_2NCH(CH_3)CH_2$—; возможные формы с цепью $(CH_3)_2NCH_2CH(CH_3)$— не выделены. Термич. разложением γ-диметиламинопропилового эфира 3-ацетилфентиазинтиолкарбоновой-10 к-ты (**V**) удалось получить **III** лишь с низким выходом из-за значительной устойчивости **V**. Конденсацией 3-пропионил- и 3-*н*-бутирилфентиазинов (**VI, VII**) с $(CH_3)_2N(CH_2)_3Cl$ (**VIII**) под действием $NaNH_2$ с хорошими выходами получены **IV** и 3-*н*-бутирил-10-(γ-диметиламинопропил)-фентиазин (**IX**). 3-ацетилфентиазин (**X**) дает по этому методу **III** с выходом 8% (самоконденсация по CH_3CO-группе под влиянием $NaNH_2$). Защита CO-группы **X** образованием этиленгликоля (ЭК) **X** (**XI**) или оснований Шиффа (ОШ) позволила получить **III** и 3-ацетил-10-β-диметиламиноэтил)-фентиазин (**XII**) с хорошими выходами. **III** и **XII** синтезированы. также из **XI** с C_6H_5Li вместо $NaNH_2$. Синтез диалкиламиноалкилфентиазинов из ОШ **X** и **VI** с помощью C_6H_5MgBr или C_6H_5Li проходит с низкими выходами. Применение вместо диалкиламиноалкилхлоридов соответствующих *n*-толуолсульфонатов значительно снижает выход продуктов. Р-цией **X** с C_2H_5MgBr синтезирован 3-(1′-метилпропен-1′-ил)-фентиазин (**XIII**), проалкилированный в 10-(γ-диметиламинопропил)-**XIII** (**XIV**). По предварительным данным синтезированные в-ва сравнительно мало токсичны и оказывают заметное действие на центральную нервную систему, особенно **I** и **II**, в виде кислых

малеатов (КМ) (XV, XVI) и XIV (в виде кислого оксалата) (XVII). XV и XVI проявляют сильную антигистаминную активность. Обрабатывают X или VI $COCl_2$ и хлорангидриды 10-карбоновых к-т X или VI кипятят 4 часа с $(CH_3)_2NCH(CH_3)CH_2OH$ в ацетоне. Хлоргидраты полученных уретанов обрабатывают щелочью и свободные основания декарбоксилируют перегонкой. Выходы в %, т. кип. в °С/*мм*, выходы и т. пл. КМ в °С: I, 57, 230—240/0,5 (здесь и ниже т-ра кипения равна т-ре бани), XV, 65, 192—193 (из CH_3OH); II, 60, 235—245/0,5, XVI, 50, 160—161 (из *изо*-C_3H_7OH). Оксимы: I, выход 52%, т. пл. 158—160° (из сп.); II, 57%, 173—174° (из этилацетата). Йодметилаты: I, выход 64%, т. пл. 242—243° (из *изо*-C_3H_7OH); II, 38%, 240—242° (из CH_3OH). Кипятят 2,5 часа в токе N_2 51 *г* VI с 8,6 *г* $NaNH_2$ в 300 *мл* толуола, медленно добавляют 29,2 *г* VIII и кипятят 2,5 часа. По охлаждении приливают 200 *мл* воды и органич. слой экстрагируют 10%-ной CH_3COOH (3 × 200 *мл*). Экстракт подщелачивают содой, отфильтровывают VI и IV извлекают из фильтрата эфиром. Выход 65%, т. кип. 225—235°/0,5 *мм*; КМ (получен в этилацетате), выход 65%, т. пл. 134—135° (из ацетона). Аналогично получен IX с выходом 82%, т. кип. 240—250°/0,3 *мм*, выход КМ 55%, т. пл. 132—133° (из ацетона). Кипятят 70 *г* VI с 40 *г* $(CH_2OH)_2$ и 1 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в 500 *мл* C_6H_6 до прекращения отгонки воды (~12 час.). Выход ЭК VI (XVIII) 83%, т. пл. 127—128° (из CH_3OH). Аналогично получен XI, выход 80%, т. пл. 120—121° (из CH_3OH). Кипятят 1 час 0,1 моля XI с 4,3 *г* $NaNH_2$ в 200 *мл* толуола, прибавляют по каплям 13,3 *г* VIII, кипятят еще 4 часа и разлагают водой. Выход ЭК III (XIX) 70%, т. кип. 235—245°/0,5 *мм*; КМ (осаждение абс. эфиром из этилацетата), выход 57%, т. пл. 95—100° (из этилацетата-абс. эф.). Кипятят 1,5 часа в токе N_2 при перемешивании 15 *г* XVIII с 2,5 *г* $NaNH_2$ в 200 *мл* толуола, вносят 8 *г* VIII и кипятят 3 часа и выделяют IV, выход 70%. В р-р C_6H_5Li (из 0,6 *г* Li и 10 *мл* C_6H_5Br) в 50 *мл* эфира вносят 5,7 *г* XI в 50 *мл* C_6H_6, кипятят 1 час и прибавляю 5 *г* VIII в 50 *мл* C_6H_6. Отгоняют большую часть эфира и кипятят еще 2 часа. Выход XIX 75%, разб. HCl гидролизуется до III, т. кип. 210—220°/0,3 *мм*; КМ, т. пл. 134—135°. Аналогично синтезируют XII с выходом 53%; хлоргидрат XII получен в ацетоне действием HCl-газа с последующей упаркой р-ра и обработкой остатка безводн. эфиром, т. пл. 149—150° (из C_6H_5Cl и этилацетата). Смесь X и анилина (по 36,1 *г*) с 1,8 *г* безводн. $ZnCl_2$ и 4 *мл* ксилола нагревают 5—6 час. при размешивании, отгоняя реакционную воду (2,7 *мл*); т-ра смеси растет до 180°. Охлажд. смесь промывают 60 *мл* (*изо*-$C_3H_7)_2O$. Выход анила X (XX) 70%, т. пл. 186—187° (из толуола). Аналогично получают анил VI (XXI) с выходом 70%, т. пл. 140—141° (из бзл.), и *n*-метоксианил X (XXII), выход 65%, т. пл. 168—169° (из ксилола). Кипятят 2 часа с размешиванием в токе N_2 31,6 *г* XX с 4,7 *г* $NaNH_2$ в 160 *мл* толуола (выпадает Na-соль XX), вносят (15 мин.) 14,6 *г* VIII, кипятят 2 часа и III выделяют по вышеописанному (экстракция 10%-ной CH_3COOH). Выход 75% (из XXII 55%). Аналогично из XX и $(CH_3)_2N(CH_2)_2Cl$ (XXIII) синтезируют XII, выход 70%, т. кип. 220—230°/0,3 *мм*; КМ, т. пл. 119—121°, и XX конденсируют с $(CH_3)_2NCH(CH_3)$-CH_2Cl в I с выходом 53%. Выход IV из XXI 70%. Этим же методом из XXI и XXIII синтезируют 3-пропионил-10-(β-диметиламиноэтил)-фентиазин с выходом 50%, масло; КМ, т. пл. 120—122° (из *изо*-C_3H_7OH). При конденсации XX с $(C_2H_5)_2NCH_2Cl$ в присутствии C_6H_5MgBr выход 3-ацетил-10-(β-диэтиламиноэтил)-фентиазина 20%, т. кип. 205—215°/0,5 *мм*. С C_6H_5Li XX дает III с выходом 15%. Выход IV из VI и $(CH_3)_2N(CH_2)_3OSO_2$-$C_6H_4CH_3$-*n* (XXIV) (с $NaNH_2$) 19%, выход III из XX и XXIV 15%. К р-ру C_2H_5MgBr (из 2,5 *г* Mg и 10,9 *г* C_2H_5Br) в 100 *мл* эфира прибавляют небольшими порциями 4,8 *г* X. Выход XIII 69%, т. кип. 240—245°/0,3 *мм*, т. пл. 97° (из циклогексана). Кипятят 1 час 12,6 *г* XIII с 2,5 *г* $NaNH_2$ в 70 *мл* ксилола, вносят 7,9 *г* VIII в 15 *мл* ксилола и кипятят 1 час, экстрагируют разб. HCl, экстракт подщелачивают и экстрагируют этилацетатом XIV, выход 65%, т. кип. 220—230°/0,3 *мм*; XVII (получен в горячем спирте), выход 85%, т. пл. 148—150° (разл.; из абс. сп.). А. Точилкин

67552. О непрерывном получении фенилнатрия. Рушиг, Фугман, Мейкснер (Zur kontinuierlichen Darstellung von Phenylnatrium. Ruschig H., Fugmann R., Meixner W.), Angew. Chem., 1958, 70, № 3, 71—72 (нем.; рез. англ., франц.)

Описана установка для непрерывного получения C_6H_5Na (I) из C_6H_5Cl (II) и Na-пыли в C_6H_6 или в толуоле производительностью 3—4 моля в 1 час. II и Na подаются в токе N_2 одновременно из двух дозаторов в два последовательно соединенных И-образных реактора, откуда образовавшийся I поступает в реакционный сосуд. Пропускают через реактор за час 2 моля II в 0,9 *л* C_6H_6 и 4 моля Na в 0,9 *л* C_6H_6 при 35—40°, I действием CO_2 превращают в C_6H_5COOH, выход 75,5%. В тех же условиях за 1,5 часа смешивают 1,2 *л* р-ра 3 молей II и 3 молей $(C_2H_5)_2CHCN$ в C_6H_6 и 1,2 *л* суспензии 6 молей Na в C_6H_6, затем прибавляют (< 60°) 378 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ и нагревают при 60° 30 мин., выход $C_6H_5CH_2C(C_2H_5)_2CN$ 71%, т. кип. 157—159°/19 *мм*. Аналогично из C_6H_5F, I и $(C_2H_5)_3N$ выход $(C_2H_5)_2$-NC_6H_5 > 50%. Ф. Величко

67553. К изучению ацетилендимагнийдибромида. Вернер (Zur Kenntnis des Acetylen-dimagnesium-dibromides. Werner Robert), Chem. Ber., 1958, **91**, № 1, 168—171 (нем.)

Вопреки мнению (Kleinfeller H. Ber., 1929, 62, 2736) об образовании BrMgC≡CMgBr (I) при пропускании C_2H_2 в эфирный р-р C_2H_5MgBr (II) установлено, что I является эфиратом с 2 молями эфира на 1 *г-атом* Mg. После удаления эфира при 25°/1 *мм* и перемешивании твердого бесцветного остатка с абс. эфиром снова образуется вязкое масло эфирата I. При длительном хранении твердого остатка, почти не содержащего эфира, равновесие I ⇄ $MgBr_2$ + MgC_2 сдвигается вправо и перестает быть обратимым за счет нерастворимости MgC_2. При гидролизе I всегда образуется некоторое кол-во C_2H_6 за счет непрореагировавшего II. Присутствием II объясняются побочные р-ции, протекающие при взаимодействии II с галогенидами. При получении JMgC≡CMgJ образующееся масло вследствие побочной р-ции $2C_2H_5J + Mg \rightarrow MgJ_2 + C_4H_{10}$ содержит повышенное кол-во MgJ_2 (~ 22,3 мол.%). С. Иоффе

67554. *Цис*-присоединение ацетата ртути к толану. Дрефаль, Хёйблен, Винцер (*Cis*-addition von quecksilberacetat an tolan. Drefahl G., Heublein G., Wintzer A.), Angew. Chem., 1958, **70**, № 6, 166 (нем.)

При взаимодействии $(CH_3COO)_2Hg$ с толаном в CH_3COOH при т-ре < 110° образуется лишь *цис*-продукт присоединения, что следует из дипольных моментов α-ацетокси-β-хлормеркурстильбена (т. пл. 141°, 3,52 ± 0,016 *D*) и полученного из него действием J_2 в $CHCl_3$ α-ацетокси-β-йодстильбена (т. пл. 144°, 1,945 ± ± 0,025 *D*). Ф. Величко

67555. Синтез производных меконовой кислоты. II. Соединения меконовой и коменовой кислот с ртутью. Фукусима, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 4, 380—382 (японск.; рез. англ.)

Вещество, полученное при осаждении меконовой к-ты (I) Hg^{2+}, является O-оксимеркурмеконовой к-той (II). Это подтверждено растворением II в разб. Na_2CO_3 и осаждением лед. CH_3COOH с образованием аморф-

ного ангидрида 6-оксимеркуркоменовой к-ты (III); образованием при обработке **II** 0,2 н. HCl и стоянии 24 часа 6-хлормеркуркоменовой к-ты (IV), строение которой доказано бромированием до 6-бромкоменовой к-ты (V) и превращением **V** при обработке 5%-ным спирт. HCl в этиловый эфир 6-оксикоменовой к-ты (VI), а при обработке NaJ в спирте в коменовую к-ту (VII). Кипячение II с водой приводит к образованию отличающегося от III ангидрида оксимеркуркоменовой к-ты (VIII). К 0,5%-ному водн. р-ру 2,54 *г* I добавляют р-р 5 *г* $Hg(NO_3)_2$ в 0,2 н. HNO_3, получают 1,4 *г* **II**. К 1 *г* IV в 15 *мл* воды добавляют бромную воду, получают 0,38 *г* V, т. пл. 190° (разл.). 1,5 *г* **IV** кипятят 8 час. с 5 *г* NaJ в 25 *мл* 99%-ного спирта и продукт р-ции этерифицируют этанолом, получают этиловый эфир VII, т. пл. 126°. 2 *г* II нагревают 2 часа с 20 *мл* воды при 100°, получают VIII. При действии CH_2N_2 на **I** в ацетоне получают триметиловый эфир **I**, т. пл. 140—141° (из CH_3OH), а из VII в этих условиях получают диметиловый эфир, т. пл. 197°. Н. Швецов

67556. **Борорганические соединения. IX. Получение и свойства диизобутил-*трет*-бутилбора. Хенньон, Мак-Каскер, Рутковский** (Organoboron compounds. IX. Preparation and properties of diisobutyl-*t*-butylborane. Hennion G. F., McCusker P. A., Rutkowski A. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 617—619 (англ.)

В продолжение прежней работы (см. сообщение VIII, РЖХим, 1958, 57500) получен $(изо\text{-}C_4H_9)_2B$ (*трет*-C_4H_9) (I) взаимодействием *трет*-C_4H_9MgCl (II) с BF_3, $(CH_3O)_3B$ (III) или $(изо\text{-}C_4H_9)_2BF$ (IV). Для синтеза I использованы также р-ции между *трет*-C_4H_9MgBr (V) или *изо*-C_4H_9MgBr (VI) и *трет*-$C_4H_9BCl_2$ (VII); из II и BCl_3, а также из $(изо\text{-}C_4H_9)_2BCl$ (VIII) и II получен лишь $(изо\text{-}C_4H_9)_3B$ (IX). При т-ре < 60° I перегоняется без изменения, но при более высоких т-рах гладко превращается в IX. Получить $(трет\text{-}C_4H_9)_3B$ не удалось. Строение I подтверждено его окислением и ИК-спектрами. Обсуждается механизм образования I. К 0,28 моля SbF_3 добавили за 20 мин. 0,28 моля **VIII**, после быстрой перегонки продуктов р-ции выделен IV (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, d^{25}), 90, 49/52, 1,3816, 0,7662. К 4 молям Mg, покрытого эфиром, прибавляли 7 час. р-р 4 молей *трет*-C_4H_9Cl и 1 моля BF_3 в 1 *л* эфира, нагревали 1 час, после обычной обработки получен **I**, 69, 50—51/3,3, 1,4244, 0,7428. В тех же условиях при замене BF_3 на BCl_3 образуется **IX**, 38, 37—38/0,5, 1,4211, 0,7340. К р-ру 4 молей II в 1,5 *л* эфира за 12 час. добавили 0,9 моля III, кипятили 12 час., выход I 24%. 0,5 моля VII добавили за 5 час. к р-ру 0,9 моля VI в 0,5 *л* эфира, выход I 80%. Аналогично из 0,5 моля VII в 300 *мл* эфира и 1,1 моля **V** в 0,5 *л* эфира получено 52% I, а из 0,4 моля II и 0,24 моля **IV** в 600 *мл* эфира 73% I. Из 0,9 моля II в 350 *мл* эфира и 0,26 моля VIII в 0,5 *л* эфира получено 83% **IX**, т. кип. 52—53°/3,4 *мм*. В. Вавер

67557. **Реакции галогенидов бора с органическими циклосилоксанами. I. Реакции треххлористого бора с тримером и тетрамером метил- и этилциклосилоксанов. Мак-Каскер, Остдик** (Reaktions of haloboranes with organocyclosiloxanes. I. Boron chloride with methyl and ethyl trimer and tetramer. McCusker Patrick A., Ostdick Thomas), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1103—1106 (англ.)

Циклические $(R_2SiO)_n$ (Iа, б) (здесь и далее а $R = CH_3$, б $R = C_2H_5$) реагируют с BCl_3 с образованием $R_2Si(Cl)OBCl_2$ (II), которые при перегонке диспропорционируются (95—97%) в $(R_2Si(Cl)O)_3B$ (III) и BCl_3. Вследствие пространственных затруднений I ($n = 4$) труднее вступает в р-цию, чем I ($n = 3$). **III легко** гидролизуются до циклосилоксанов. При нагревании (150—160°, 2—4 часа) III разлагаются на $(R_2SiCl)_2O$ (IV) и B_2O_3. **IV** диспропорционируются на R_2SiCl_2 (V) и $(R_2SiO)_3$ при кипячении (175°, 30—35 час.) с непрерывной отгонкой **V**. 0,402 моля BCl_3 пропускают при 50° через 0,1 моля I ($n = 4$) до полного поглощения (6 час.), получают неочищ. **IIа**, $n^{20}D$ 1,4210, d_4^{20} 1,999. При перегонке выход **IIIа** 89%, т. кип. 81,5—82°/2 *мм*, 98—98,5/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4130, d_4^{20} 1,0966. Сходным образом синтезированы остальные II и III. Ниже приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$ и d_4^{20} полученных в-в: **Iб** ($n = 3$), —, 88,7—89/1,9, 1,4305, 0,9567; **Iб** ($n = 4$), —, 139,5—140,5/3, 1,4340, 0,9590; **IIб**, —, 67,5—68/18, 1,4333, 1,1721; **IIIб**, 71,9, 137,5—138/2, 1,4401, 1,0665; **IVа**, 82, 133/750, 1,4054, 1,0387; **IVб**, 73,9, 106—107/20, 1,4430, 1,0301; **Vа**, 86, 68,5—68,7/750, 1,4108, 1,0885; **Vб**, 96, 128—128,4/752, 1,4453, —. Ф. Величко

67558. **Эфиры кремневой кислоты и родственные соединения. I. Синтезы некоторых тетраалкоксисиланов, полиалкоксисилоксанов, *бис*-(триалкоксисилил)-алканов и соответствующих промежуточных соединений. Райт, Болт, Гольдшмидт, Аббот** (Silicate esters and related compounds. I. Synthesis of certain tetraalkoxysilanes, polyalkoxysiloxanes, bis-(trialkoxysilyl)-alkanes and related intermediates. Wright J. R., Bolt R. O., Goldschmidt A., Abbott A. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 7, 1733—1737 (англ.)

Получены следующие в-ва (перечисляется выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, исходные продукты, катализатор или р-ритель, т-ра р-ции, время р-ции в часах; везде $R = C_2H_5(CH_3)CH$, $R' = (C_2H_5)_2(CH_3)C$ и $R'' = (CH_3)_2(C_2H_5)C$): $(RO)_3SiCl$ (I), 86, 76,5—78/2, 1,4098, 3 моля $SiCl_4$ и 9 молей ROH, —, —5, 2; $(RO)_3SiNH_2$ (II), 87, 93/5, 1,4138, 1,2 моля I и избыток NH_3, 800 *мл* петр. эфира, 25—45, 4; $(RO)_3SiOH$ (III), 83, 90—92/3, 1,4132, $H_2O : C_5H_5N$ (22 моля/1,3 моля) и 1 моль I, —, 10—13°, 1; III, 81, 107,5—108,5/5, 1,4132, 1,1 моля II и 27,8 моля воды, 800 *мл* петр. эфира, 10°, 0,5; $(RO)_4Si$, 54, 108/5, 1,4076, 1 моль $SiCl_4$ и 5,1 моля ROH, —, —10 +15°, 1,75; $(RO)_3$ (*трет*-C_4H_9O)Si, 73, 120/5, 1,4075, 0,5 моля III и 0,55 моля *трет*-$C_4H_9NH_2$, 1 *г* CH_3ONa, 25—91°,5; $(C_6H_6CH_2O)_4Si$, 70, 215—221/0,2, —, 4,5 моля $(C_2H_5O)_4Si$ и 26,8 моля $C_6H_5CH_2OH$, 10 *г* Na, 130—175°, 12; $[(R'O)_3Si]_2O$ (IV), 56, 195/0,2, 1,4331, $H_2O : C_5H_5N$ (16,6 моля/1,9 моля) и 1,05 моля $(R'O)_3SiCl$, —, 26—35°, 1; **IV**, 52, 188/1, 1,4331, 0,62 моля $(R'O)_3SiNH_2$ и 22,2 моля H_2O, 350 *мл* петр. эфира и 1 *г* CH_3ONa, 25—30°, 3; **IV**, 55, 180—182/0,1, 1,4331, 0,55 моля $(Cl_3Si)_2O$ и 3,6 моля R'OH, —, —20°, 1,8; $[(RO)_3Si]_2O$ (V), 61, 139—141/1 1,4132, 0,39 моля I и H_2O/C_5H_5N (0,33 моля/1 моль) 100 *мл* C_6H_6, 15°, 1; **V**, 36, 145,5—146,5/1,5, 1,4132, 0,3 моля II и 0,6 моля III, —, 149—160°, 12; $[(RO)_3SiO]_2(RO)_2Si$, 45, 187—188/1, 1,4178, **I**: C_5H_5N (0,98 моля/1,3 моля) и 0,38 моля $(RO)_2SiCl_2$, 400 *мл* петр. эфира, 25—72°, 1; $[(RO)_3SiO]_2Si(C_6H_5)_2$, 28, 256—258/1, 1,4638, $(C_6H_5)_2Si(OH)_2 : 2CH_3C_5H_4N$ (0,67 моля/2 моля) и 1,37 моля **I**, 400 *мл* C_6H_6, 25—60°, 1; $[(R''O)_3SiCH_2]_2$, 94, 220/0,1, 1,4346, 0,33 моля $(CH_2SiCl_3)_2$ и 2,2 моля R''OH, —, 25°, 1,5. С. Иоффе

67559. **О силанах. Клазен** (Über Silane. Clasen H.), Angew. Chem., 1958, 70, № 7, 179—180 (нем.; рез. англ., франц.)

Описано получение SiH_2X_2 (**Iа—в**) (**а** $X = H$, **б** $X = C_2H_5$, **в** $X = Cl$). В автоклав помещают 100 *г* NH_4Cl, ампулу со смесью 20 *г* Mg_2Si (из Mg и Si в токе H_2, 300—500°, 6 час.) и 100 *г* парафинового масла

и пропускают 0,5 *кг* безводн. NH_3; при перемешивании ампула разбивается и образуется **Iа. Iб** образуется при взаимодействии Iа и C_2H_4 под давлением. Сжиженную смесь Iа и C_2H_4 помещают в автоклав и нагревают (максим. давл. 280 *кг/см*^{2} при 180°, при 300° давление падает до 75 *кг/см*^{2}), выход **Iб** 20%. Чистый **Iб** устойчив к O_2 воздуха, PbO_2 и MnO_2, окисляется трудно O_3 и легко Ag_2O и HgO без выделения H_2. При добавлении к смеси Iб и водн. NH_3 одной капли CH_3OH происходит энергичная р-ция с выделением H_2 и образованием этилполисилоксанов. При нагревании (300°) в автоклаве смеси Iа и $SiCl_4$ в присутствии небольшого кол-ва $AlCl_3$ образуется **Iв** (наряду с $SiHCl_3$ SiH_3Cl).

Г. Моцарев

67560. Расщепление органосилоксанов галогенсиланами. Воронков М. Г., Чудесова Л. М., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 11, 1415

При перегонке смеси $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ **(I)** и $(C_2H_5)_3SiCl$ **(II)** (1 : 2) в присутствии $FeCl_3$ образуются $(C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_3$, выход 54%, и $(CH_3)_3SiCl$, выход 25%. Аналогично из I и $(C_3H_7)_3SiBr$ получено 60% $(C_3H_7)_3SiOSi(C_3H_7)_3$ и 80% $(CH_3)_3SiBr$. Из **I** и **II** (1 : 1) получен $(CH_3)_3SiOSi(C_2H_5)_3$, выход 60—70%, из $[CH_3(C_2H_5)_2Si]_2O$ II (1 : 1) получен $CH_3(C_2H_5)_2SiOSi(C_2H_5)_3$. При взаимодействии I с R_2SiX_2 (2 : 1) образуются $(CH_3)_3SiOSiR_2OSi(CH_3)_3$ **(IIIа—б)** (**а** R = CH_3, **б** R = C_2H_5); выход **IIIа** 75%, **IIIб** 54%. Аналогично из **I** и $C_2H_5SiHCl_2$ получен $(CH_3)_3SiOSi(C_2H_5)(H)OSi(CH_3)_3$, выход 35%.

Г. Моцарев

67561. Исследования в области синтеза и превращений виниловых соединений кремния. Сообщение 3. Получение винилалкилхлорсиланов взаимодействием ацетилена с водородсодержащими хлорсиланами и исследование их некоторых свойств. Шостаковский М. Ф., Кочкин Д. А., Виноградов В. Л., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 12, 1452—1456

Описано получение $R(CH_2{=}CH)SiCl_2$ **(Iа—б)** (**а** R = CH_3, **б** R = C_2H_5) взаимодействием $RSiHCl_2$ **(IIа—б)** с C_2H_2 в присутствии Pd/Al_2O_3 или $Pd/CaCO_3$. После нагревания 3 молей **IIа**, 1 *г* Pd/Al_2O_3 (0,5% Pd) и 60 *л* C_2H_2 в автоклаве (130—170°, 1,5—2 часа) выделен **Iа** (здесь и далее для выделенных в-в приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}), 30, 91/742, 1,4270, 1,0868. Аналогично из 344 *г* **IIб**, 65,5 *л* C_2H_2 и 1,5 *г* Pd/Al_2O_3 получен **Iб**, 33, 118,5—119,5/756, 1,4385, 1,0664. Наряду с Iа—б выделены теломерные соединения $RCl_2SiCH{=}CH{-}CH{=}CH_2$ **(IIIа—б)**, $RCl_2SiCH_2CH_2SiCl_2R$ **(IVа—б)**, $RCl_2SiCH_2CH_2CH{=}CHSiCl_2R$ **(Vа—б)**: **IIIа**, 18 *г*, 43—45,5/11—11,5, 1,444, 1,0917; **IVа**, 49,8 *г*, 72—73,5/9, 1,4760, 1,2628; **Vа**, 22,6 *г*, 95/16 (100/16,5), 1,4765, 1,1954; **IIIб**, 21 *г*, 47/4,5 (62/11, 65/11,5), 1,4784, 1,0783; **IVб**, 35 *г*, 249—250/745 (101—102/8), 1,4740, 1,187; **Vб**, 32 *г*, 119—121/8, 1,4869, 1,1910. При взаимодействии в аналогичных условиях 345 *г* **IIб** 58 *л* C_2H_2 и 1,55 *г* $Pd/CaCO_3$ (0,5% Pd) выходы **Iб**, 34,2%, 28,9 *г* **IIIб**, 48,9 *г* **IVб** и 42 *г* **Vб**. Строение **IIIб** подтверждено превращением его в $(C_2H_5)_3Si(CH_2)_3CH_3$ **(VI)**. 18 *г* **IIIб** в 20 *мл* эфира гидрируют при 20° над скелетным Ni, получено 9,6 *г* $C_2H_5(C_4H_9)SiCl_2$ и после р-ции с избытком C_2H_5MgBr выделен **VI**, 4,5 *г*, 189/748, 1,4330, 0,7750. Сообщение 2 см. РЖХим, 1957, 26885.

Г. Моцарев

67562. Ацилоксисиланы и их реакции с реактивами Гриньяра. Ланнинг, Мур (Acyloxysilanes and their reaction with Grignard reagents. Lanning F. C., Moore M.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 2, 288—291 (англ.)

Описаны синтез и р-ции $(RCOO)_4Si$ **(Iа—и)** (**а** R = C_3H_7, **б** R = CCl_3, **в** R = $CH_3CH{=}CH$, **г** R = $C_6H_5CH_2CH_2$, **д** R = 2-$C_{10}H_7$, **е** R = $C_6H_5CH{=}CH$, **ж** R = *о*-ClC_6H_4, **з** R = $C_{17}H_{35}$, **и** R = *n*-HOC_6H_4). При взаимодействии I с C_2H_5MgBr (II) образуются спирты и кетоны. Р-р 10,38 *г* $SiCl_4$ в 50 *мл* эфира добавляют к 1,25-кратному кол-ву безводн. RCOONa в 300 *мл* эфира, кипятят 1 час и после обычной обработки выделяют I (приведен выход в %): **Iа**, 81,2; **Iб**, 62,4; **Iв**, 74,4; **Iг**, 83,8; **Iд**, 73,4; **Iе**, 78,5; **Iж**, 75,7; **Iз**, 76,7; **Iи**, 78,6; **Iи** устойчив только при т-ре < 0°. Эфирный р-р **I** добавляют к 0,8-кратному кол-ву **II**, кипятят 1 час, после обычной обработки выделены следующие в-ва (приведены исходный I, полученное в-во, его выход в %, т. кип. в °С, *nD*): **Iа**, 3-этилгексанол-3, 45, 160,1, 1,4322 (13°), и гексанон-3, 26, 123—124, 1,3998 (25)°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 129—130°; **I** (R = CH_3), 3-метилпентанол-3, 43, 101—102, 1,4182 (20°), и бутанон-2, 29, 80—81, 1,3782 (25°); ДНФГ, т. пл. 113—114°; при р-ции **I** (R = C_2H_5) и **II** получены 3-этилпентанол-3 **(III)**, 42, 142—143, 1,4246 (28,5°) и пентанон-3 **(IV)**, 27, 102—103, 1,3907 (25°); ДНФГ, т. пл. 150—152°. При взаимодействии **Iв** и **II** (0°) образуются 3-этилгексен-4-ол-3 **(V)**, т. пл. 68—69° (из сп.), и гексен-2-он-4; семикарбазон, т. пл. 156,5—157°. При применении избытка **II** повышается выход спиртов и резко снижается выход кетонов. Во всех случаях побочно образуются этилсилоксаны. При нагревании эфирных р-ров **I** (R = C_2H_5), **II** и C_6H_5MgBr (36°, 1 час) после обычной обработки выделены $(C_6H_5)_2(C_2H_5)COH$, т. пл. 93—94°, **III, IV**, пропиофенон, 3-фенилпентанол-3, $n^{20}D$ 1,5150; нитрозохлорид, т. пл. 114—115°, и этилфенилсилоксан. Приведены кривые ИК-спектров **Iа, б, в** и **V**.

Г. Моцарев

67563. Перекиси элементов, отличных от углерода. Часть 1. Получение и свойства пероксисиланов. Бансел, Дейвис (Peroxides of elements other than carbon. Part I. The preparation and reactions of peroxysilanes. Buncel E., Davies Alwyn G.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1550—1556 (англ.)

Реакцией $R_{4-n}SiCl_n$ с $nR'OOH$, где n = 1—4, в эфире или C_5H_{12} в присутствии NH_3, C_5H_5N или $(C_2H_5)_3N$ синтезированы пероксисиланы $R_{4-n}Si(OOR')_n$ **(I)**. Перекиси **I** устойчивы несколько месяцев при т-ре ~20°, катализируют полимеризацию стирола и метилметакрилата, могут детонировать при местном нагревании, колич. выделяют J_2 из йодидов, легко гидролизуются до силанолов и гидроперекисей. Действием H_2O_2 на $(C_6H_5)_3SiCl$ **(II)** получена $[(C_6H_5)_3SiO]_2$ **(III)**. При попытке выделения $[(CH_3)_3SiO]_2$ произошел взрыв. При р-ции $(CH_3)_3SiCl$ **(IV)** и C_6H_5COOH **(V)** наблюдается гидролиз О—О-связи и нуклеофильная миграция алкильных групп от Si к О с образованием $(CH_3)_2(CH_3O)SiOCOC_6H_5$ **(VI)**. Аналогично из $(CH_3)_2(C_6H_5)SiCl$ **(VII)** и **V** получен $(CH_3)_2(C_6H_5O)SiOCOC_6H_5$ **(VIII)**. При действии H_2O_2 на **VII** в лед. CH_3COOH получен фенол, вероятно, за счет перегруппировки промежуточно образовавшейся гидроперекиси. Подобная перегруппировка, катализируемая к-тами в случае $(C_6H_5)_3SiOOC_4H_9$-*трет* **(IX)**, или основаниями для $(CH_3)_2(C_6H_5)SiOOC_4H_9$-*трет* **(X)**, не наблюдается. Добавляют р-р 2,7 *г* *трет*-C_4H_9OOH **(XI)** и 2,37 *г* C_5H_5N в 20 *мл* C_5H_{12} при 0° к р-ру 3,34 *г* **IV** в 20 *мл* C_5H_{12}, получают 4,33 *г* $(CH_3)_3SiOOR$ **(XII)**, где R = *трет*-C_4H_9 **(XIIа)** (здесь и далее для полученных в-в перечисляются т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}): 79/215, 1,3935, 0,8219. Из 4,42 *г* *трет*-$C_5H_{11}OOH$, 3,56 *г* C_5H_5N, 4,59 *г* **IV** в 60 *мл* C_5H_{12} получено 6,18 *г* **XII** (R = *трет*-C_5H_{11}) **(XIIб)**, 78/95, 1,4032, 0,8419; **XII** (R = $C_6H_5C(CH_3)_2$) **(XIIв)**, 43/0,05, 1,4780, 0,9501. Пропускают сухой NH_3 (30 мин., 0°) через р-р 3,28 *г* гидроперекиси 1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтила и 2,16 *г* **IV** в 30 *мл* эфира, из фильтрата получают 4,61 *г* **XII** (R = 1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтил), 53/0,01, 1,5102, 1,015. Из **XI** и **II** в присутствии NH_3 получен **IX**, т. пл. ~50°. Из **VII** и **XI** выделен неочищ. **X**, 40/0,05, 1,4762, —. Из $(CH_3O)_3SiCl$ и **XI** получен $(CH_3O)_3SiOOC_4H_9$-*трет*, т. кип. 49°/6 *мм*. Из 5,4 *г* **XI**, 4,71 *г* $(C_2H_5)_2SiCl_2$, 4,74 *г* C_5H_5N в 60 *мл* C_5H_{12} получено 4,82 *г* $(C_2H_5)_2Si(OOC_4H_9$-

трет)$_2$, 40/1, 1,4149, 0,9415. Из **XI** и $(C_6H_5)_2SiCl_2$ синтезирован $(C_6H_5)_2Si(OOC_4H_9$-*трет*$)_2$, 110/0,001, 1,5103, 1,033. Р-цией 8,10 *г* **XI**, 7,11 *г* C_5H_5N и 4,5 *г* CH_3SiCl_3 в 60 *мл* C_6H_{12} при 0° получено 4,56 *г* $CH_3Si(OOC_4H_9$-*трет*$)_3$, 50/0,1, 1,4097, —. Из 7,18 *г* **XI** в 75 *мл* эфира и 3,27 *г* $SiCl_4$ с пропусканием сухого NH_3 (1 час, 0°) получено 7,2 *г* $Si(OOC_4H_9$-*трет*), т. пл. 35—40. Из 0,59 *г* **II** в 15 *мл* эфира, 0,08 *г* 87%-ной H_2O_2, 0,16 *г* C_5H_5N и 20 *мл* C_5H_{12} при 0° выделено 0,48 *г* **III**, т. пл. ~ 85°; неустойчива, разлагается при хранении. После восстановления **XIIа** р-ром $NaSO_3 \cdot 7H_2O$ выделены $[(CH_3)_3Si]_2O$ и *трет*-C_4H_9-OH. Из 0,49 *г* **XIIа** и 0,78 *г* $(C_6H_5)_3COH$ в 100 *мл* CH_3-COOH и 0,1 *мл* H_2SO_4 получено 0,34 *г* $(C_6H_5)_3COOC_4H_9$-*трет*, т. пл. 69—71°. Из **XIIб** и ксантгидрола (**XIII**) в CH_3COOH получена перекись *трет*-пентил-9-ксантенила, т. пл. 39°. Из **XIIв** и **XIII** выделена перекись α,α-диметилбензил-9-ксантенила с т. пл. 96—97°. Пропускают NH_3 (30 мин., 0°) через р-р 5,48 *г* 80%-ной **V** и 6,48 *г* **IV** в 80 *мл* эфира, через 16 час. выделена **VI**, 33—36/0,01, 1,4810, —, наряду с $C_6H_5COOSi(CH_3)_3$, 40—42/0,1, 1,4817, —. Из **VII** и **V** получен **VIII**, 50/0,001, 1,5261, —. Из $(CH_3)_2SiCl_2$ и C_6H_5OH с C_6H_5N в смеси C_5H_{12}-эфир получен $(CH_3)_2(C_6H_5O)_2Si$, т. кип. 135°/6 *мм*. Если р-цию проводить в токе NH_3, то образуется $(CH_3)_2(C_6H_5O)SiCl$, т. кип. 200°/760 *мм*, из которого действием C_6H_5COOH и NH_3 получен **VIII**. С. Иоффе

67564. **Циклические кремнийорганические соединения. 1. Синтезы соединений, содержащих дибензосилольные ядра. Гилман, Горсич** (Cyclic organosilicon compounds. I. Synthesis of compounds containing the dibenzosilole nucleus. Gilman Henry, Gorsich Richard D.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 8, 1883—1886 (англ.)

Реакцией 2,2'-$LiC_6H_4C_6H_4Li$ (**I**) с R_2SiCl_2 синтезированы 5,5-диалкилдибензосилолы (**IIа—б**). Из 1,1-дихлорсилациклогексана (РЖХим, 1955, 55171) (**III**) и **I** получены спиро-(дибензосилол-5,1'-силациклогексан) (**IV**), наряду с небольшим кол-вом 1,1-*бис*-(2-бифенилил)-силациклогексана (**V**). Взаимодействием **I** с $RSiCl_3$ получены 5-хлор-5-алкил(арил)дибензосилолы (**VIа—г**) наряду с небольшим кол-вом 5,5'-спироби-(дибензосилола) (**VII**). С хорошим выходом **VII** получен из одного моля $SiCl_4$ и двух молей **I**. Аналогичным путем из $GeCl_4$ и **I** получен 5,5'-спироби(дибензогермол) (**VIII**). Из **I** и большого избытка $SiCl_4$ получен 5,5'-дихлордибензосилол (**IX**). Из **VIб** и RLi получены 5-*н*-додецил-5-фенил (**Xа**), 5-(3-бифенилил)-5-*н*-додецил (**Xб**), 5-((дибензилметилсилил)-метил)-5-*н*-додецил (**Xв**) и 5-*н*-гексадецил-5-*н*-додецил (**Xг**)-дибензосилолы. Из **VIа** и RLi получены 5,5-диметил-(**IIв**) и 5-(2-бифенилил)-5-метил (**Xд**)-дибензосилолы. Действием *н*-$C_{14}H_{29}Li$ на **IX** получен 5,5-ди-(*н*-тетрадецил)-дибензосилол (**IIг**). **VIв** или **IX** при действии C_6H_5Li образуют 5,5-дифенилдибензосилол (**IIд**).

IIа R = R' = *н*-$C_{12}H_{25}$, **б** R = R' = C_2H_5, **в** R = R' = CH_3, **г** R = R' = *н*-$C_{14}H_{29}$; **д** R = R' = C_6H_5; **IV** R + R' = $(CH_2)_5$; **VIа** R = Cl, R' = CH_3; **б** R = Cl, R' = *н*-$C_{12}H_{25}$, **в** R = Cl, R' = C_6H_5; **г** R = Cl, R' = $C_6H_5CH_2$; **IX** R = R' = Cl; **Xа** R = *н*-$C_{12}H_{25}$, R' = C_6H_5 **б** R = 3-$C_6H_4C_6H_4$, R' = *н*-$C_{12}H_{25}$; **в** R = $(C_6H_5CH_2)_2Si(CH_3)CH_2$, R' = *н*-$C_{12}H_{25}$; **г** R = *н*-$C_{16}H_{33}$. R' = *н*-$C_{12}H_{25}$; **д** R = CH_3; R' = 2-$C_6H_5C_6H_4$

Добавляют 72 *мл* эфирного р-ра 0,024 моля **I** (РЖХим, 1957, 951) за 1 час к 0,011 моля $SiCl_4$ в 30 *мл* эфира, перемешивают 1,5 часа при т-ре ~ 20°, кипятят 3 часа, добавляют 50 *мл* C_6H_6 и кипятят еще 2 часа при 46°, выход **VII** 56%, т. пл. 226—227,5° (из сп.). Из 0,025 моля $GeCl_4$ и 0,05 моля **I** в эфирном р-ре выход **VIII** 29%, т. пл. 244,5—246° (из этилацетата). Добавляют 425 *мл* эфирного р-ра 0,1 моля **I** за 2,5 часа к 0,148 моля *н*-$C_{12}H_{25}$-$SiCl_3$ в 600 *мл* эфира, перемешивают 12 час. при т-ре ~ 20°, добавляют 300 *мл* петр. эфира и кипятят 1 час, выход **VIб** 86%, т. кип. 180—182°/0,012 *мм*. Из 1,48 моля $SiCl_4$ и 0,078 моля **I** получен **VII** с выходом 22% и неочищ. **IX** с выходом 38%, т. пл. 108—110°. Аналогично получены неочищ. **VIг** с выходом 47%, т. кип. 150—157°/0,01 *мм*, **VIв**, выход 73%, т. кип. 172—175°/0,005 *мм*, т. пл. 69—72°, неочищ. **VIа**, выход 83%, т. кип. 98—100°/0,007 *мм*, т. пл. 63—68°. К 0,02 моля **III** в 50 *мл* эфира за 40 мин. добавляют 100 *мл* эфирного р-ра 0,025 моля **I**, добавляют C_6H_6, отгоняют эфир и перемешивают 16 час. при 60°, выделено 1,03 *г* **IV**, т. пл. 144—145,5° (из петр. эф.), и 0,66 *г* **V**, т. пл. 183—184° (из петр. эф.). 0,032 моля $(C_2H_5)_2SiCl_2$ в 20 *мл* эфира добавляют за 15 мин. к 100 *мл* эфирного р-ра 0,032 моля **I**, добавляют 90 *мл* C_6H_6 и кипятят 4,5 часа при 63°, выход **IIб** 23%, т. пл. 60—61°. Аналогично получен **IIа** (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 28, 240—243/0,01, 1,5246, 0,923. Действием эфирного р-ра 0,02 моля C_6H_5Li на 0,013 моля **VIб** получена **Xа**, 73, 196—198/0,012, 1,5718, 0,995; **Xб**, 82, 242—247/0,008, 1,5992, —; летуч при 430—440° без разложения; **Xг**, 66, 230—232/0,005, 1,5170, 0,918. Из 0,019 моля **IX** и 0,043 моля *н*-$C_{14}H_{29}Li$ получен **IIг**, 36, 245—250/0,003, 1,5168, 0,914, летуч при 440—450° без разложения. Кипячением 9 час. 15,5 ммолей **VIб** в 20 *мл* C_6H_6 и $(C_6H_5CH_2)_2Si(CH_3)CH_2Li$ (из 23,4 ммолей $(C_6H_5CH_2)_2Si(CH_3)CH_2Cl$) получен **Xв**, 80, 250—251/0,005, 1,5750, 1,005; летуч при 460—470° без разложения. Из 0,068 моля CH_3Li и 0,068 моля **VIа** получен при т-ре ~ 20° **IIв**, выход 70%, т. пл. 60—61° (из CH_3OH). Из 4,6 ммолей **VIв** в 25 *мл* эфира и 8 ммолей C_6H_5Li получен **IIд**, выход 72%, т. пл. 147—148°. Этот же продукт получен из **IX** и C_6H_5Li. Из 9,8 ммолей **I** и 12,4 ммолей **VIа** получен **Xд**, выход 65%, т. пл. 115—116° (из сп.). **Xв**, **Xг** и **IIг** рекомендованы как смазочные масла и гидравлич. жидкости при повышенных т-рах. С. Иоффе

67565. **Синтез тетракис-(триалкил(арил)-силокси)-титанов методом переэтерификации тетраалкоксититанатов. Долгов Б. Н., Орлов Н. Ф.**, Докл. АН СССР, 1957, **117**, № 4, 617—618

$(R_2R'SiO)_4Ti$ (**Iа—д**) (здесь и далее **а** R = R' = CH_3; **б** R = C_2H_5, R' = CH_3; **в** R = R' = C_2H_5; **г** R = C_3H_7, R' = CH_3; **д** R = R' = C_6H_5) получены нагреванием $(C_2H_5O)_4Ti$ (**II**) или $(C_4H_9O)_4Ti$ (**III**) и $R_2R'SiOH$ (**IVа—д**) (обозначения как при **I**) в присутствии 0,01% металлич. Na. Нагреванием 0,022 моля **II**, 0,145 моля **IVа** и 0,01 *г* Na получен **Iа** (здесь и далее для описанных в-в приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С, $n^{20}D$, d_4^{20}): 50, 114/11, 1,4300, 0,9038. Аналогично синтезированы **Iб** (из 0,12 моля **IVб**, 0,03 моля **II** и 5 *мг* Na), 90, 154/3, 1,4545, 0,9244; **Iв** (из 0,1 моля **IVв**, 0,01 моля **III** и 1 *мг* Na), 98, 195/3,5, 99—101, —, —; **Iг** (из 0,1 моля **IVг**, 0,025 моля **II** и 0,01 *г* Na), 83, 190/3,5, 1,4582, 0,9056. Кипячением 0,04 моля **IVд**, 0,01 моля **II**, 0,01 *г* Na в 100 *мл* C_6H_6 6 час. получен **Iд**, 85, 480 (из *о*-ксилола), —, —. Г. М.

67566. **Об ацетилен-германиевых соединениях. Хартман, Аренс** (Über Germanium-acetylen-Verbindungen. Hartmann H., Ahrens J. U.), Angew. Chem., 1958, **70**, № 3, 75 (англ.)

Взаимодействием R_3GeBr с $BrMgC{\equiv}CMgBr$ в $CHCl_3$ или с $NaC{\equiv}CH$ в тетрагидрофуране получены следующие $R_3GeC{\equiv}CGeR_3$ (**I**) (перечислены R и т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С): C_2H_5, 50/14; C_6H_{11}, 158; C_6H_5, 127. **I** чувствительны к воздуху и влаге; при действии едких щелочей отщепляют C_2H_2. Ф. Величко

67567. **Циркониевые мыла. Капур, Мехротра** (Zirconium soaps. Kapoor R. N., Mehrotra R. C.), Chemistry and Industry, 1958, № 3, 68 (англ.)

Реакцией $Zr(OC_3H_7$-*изо*$)_2 \cdot$ *изо*-C_3H_7OH с избытком жирной к-ты в C_6H_6 после удаления избытка C_6H_6 в вакууме и обработки сухим диоксаном получены $O[Zr(OOCR)_3]_2$, где $R = C_{15}H_{31}$ и $C_{17}H_{35}$, кристаллич. в-ва, растворимые в большинстве органич. р-рителей. С. Иоффе

67568. α-Нафтильные производные класса $ArPbX_3$. Лодочникова В. И., Панов Е. М., Кочешков К. А., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 12, 1484—1486

Описан синтез α-$C_{10}H_7Pb(OCOR)_3$ **(Ia—в)** (здесь и далее **а**, $R = CH_3$; **б**, $R = (CH_3)_2CH$; **в**, $R = C_6H_5$). К 4,9 *г* $Pb(OCOCH_3)_4$ в 50 *мл* $CHCl_3$ в присутствии нескольких капель CH_3COOH прибавляют постепенно 5 *г* (α-$C_{10}H_7)_2Hg$, через 1,5 часа охлаждают до 0°, прибавляют 1 *экв* спирт. HCl, из фильтрата выделяют **Ia**, выход 55,1%, т. пл. 168—169° (из $CH_3COOC_2H_5$). Аналогично получен **Iб**, выход 46%, т. пл. 99,5—101° (из гексана-изопентана). К 75 *мл* 5%-ного NH_4OH прибавляют при перемешивании 2,5 *г* **Ia** в 60 *мл* CH_3OH, через ~12 час. отфильтровывают α-$C_{10}H_7Pb(O)OH$ **(II)**, выход 62,6%. При смешении с конц. H_2SO_4 влажная **II** воспламеняется. При растирании с изомасляной к-той **II** превращается в **Iб**. К нагретому р-ру **Ia** в смеси C_6H_6-гексан прибавляют 3 *экв* C_6H_5COOH, через ~ 12 час. отфильтровывают **Iв**, выход 40,5%, т. пл. 173—174° (из гексана). Ф. Величко

67569. Действие четырехбромистого углерода на кислые и средние эфиры фосфористой кислоты. Камай Гильм, Харрасова Ф. М., Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1957, вып. 23, 127—132

При р-ции $(RO)_2P(O)H$ ($R = CH_3$ или C_2H_5) с CBr_4 в эфире при т-ре ~ 20° выделяется $CHBr_3$. $(C_2H_5O)_3P$ и $(C_4H_9O)_3P$ с CBr_4 реагируют энергично; выделены лишь C_2H_5Br и C_4H_9Br. Из $(C_6H_5O)_2PCl$ или $C_6H_5OPCl_2$ с ROH в присутствии C_5H_5N в эфире получены следующие эфиры (перечисляются выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): $C_6H_5OP(OCH_3)_2$ **(I)**, 36,6, 86/12, 1,4940, 1,1248; $(C_6H_5O)_2POCH_3$ **(II)**, 47, 169,5—170,5/11, 1,5568, 1,1643; $(C_6H_5O)_2POC_2H_5$ **(III)**, 66,5, 169,5—170/12, 1,5483, 1,1342; $(C_6H_5O)_2POCH_2C_6H_5$ **(IV)**, 61,5, 197,5—198/14, 1,5836, 1,1674. 15,5 *г* $(C_6H_5O)_3P$ и 15,6 *г* CBr_4 нагревают (100—120°, 6 час., в атмосфере CO_2) получен $(C_6H_5O)_2$-$P(O)Br$ **(V)**, выход 42,5%, т. кип. 198—200°/3 *мм*, т. пл. 46—47°. Из 7,25 *г* **I** и 12,9 *г* CBr_4 в эфире получены CH_3Br, $CHBr_3$, выход 79,4%, и неочищ. $(CH_3O)C_6H_5OP$-$(O)Br$, выход 8,6%, $n^{20}D$ 1,5050, d_0^0 1,2162. **II—IV** с CBr_4 дают RBr и **V**. В. Гиляров

67570. Аллильные перегруппировки. XIX. Реакции магнийорганических соединений и диэтилфосфористого натрия с изомерными гидрохлоридами изопрена и метоксихлоризогексенами. Пудовик А. Н., Шергина И. В., Ж. общей химии, 1957, **27**, № 10, 2750—2755

При р-ции $CH_3OCH_2CH_2C(CH_3)=CHCH_2Cl$ **(I)** и CH_3-$C(CH_3)=CHCH_2Cl$ **(II)** с RMgBr ($R = C_6H_5$, C_2H_5, C_4H_9) образуются $CH_3OCH_2CH_2C(CH_3)=CHCH_2R$ **(III)** и CH_3-$C(CH_3)=CHCH_2R$ **(IV)** без аллильной перегруппировки; из третичных же хлоридов $CH_3OCH_2CH_2C(CH_3)Cl$-$CH=CH_2$ **(V)** и $CH_3C(CH_3)(Cl)CH=CH_2$ **(VI)** образуются **III** и **IV** с полной аллильной перегруппировкой. Аналогично **I** с $(C_2H_5O)_2PONa$ **(VII)** дает **III** ($R = P(O)(OC_2H_5)_2$ **(IIIa)**, а из **II** и **VI** образуется **IV** ($R = P(O)(OC_2H_5)_2$ **(IVa)**. Присоединения $(C_2H_5O)_2$-$P(O)H$ **(VIII)** к **IVa** из-за пространственных затруднений не происходит. Строение полученных в-в подтверждено исследованием продуктов озонолиза. Р-ции **I**, **V** и **VI** с RMgBr протекают по-видимому, по ионному механизму. К C_6H_5MgBr (из 7,8 *г* Mg) добавляют 40 *г* **I** и нагревают 4 часа, выделен **III** ($R = C_6H_5$) (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в *г*, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 18, 121—122/8, 1,5100, 0,9420. К C_6H_5MgBr (из 7,3 *г* C_6H_5Br) добавляют 8 *г* **V**, после нагревания 3 часа выделено 3 *г* **III** ($R = C_6H_5$). Аналогично из **I** получены **III** ($R = C_2H_5$), —, 162—163/760, 1,4300, 0,8151 и **III** ($R = C_4H_9$), —, 86—87/11, 1,4390, 0,8233. К C_6H_5MgBr (из 25,8 *г* C_6H_5Br) добавляют 28 *г* **II**, выделен **IV** ($R = C_6H_5$), 17, 79—80/8, 1,5110, 0,8971. К C_6H_5MgBr (из 16,3 *г* C_6H_5Br) добавляют 17,7 *г* **VI**, после нагревания 3 часа выделено 7 *г* **IV** ($R = C_6H_5$). Аналогично из **II** получен **IV** ($R = C_2H_5$). К **VII** (из 5,1 *г* Na, 31 *г* **VIII** и 230 *мл* эфира) добавляют 30 *г* **II** и нагревают 3 часа, выделен **IVa**, 29, 117—118/13, 1,4450, 1,0080. Из **VII** (из 4,4 *г* Na, 27 *г* **VIII** в 200 *мл* эфира) и 25,6 *г* **I** (нагревание 3 часа) **получен IIIa**, 8, 140—142/8, 1,4530, 1,031. В. Гиляров

67571. О взаимодействии некоторых диалкилфосфористых кислот (диалкилфосфитов) с фурфуролом и его производными. I. Взаимодействие с фурфуролом. Кирилов М., Недков П., Докл. Болг. АН, 1957, **10**, № 4, 309—312 (рез. нем.)

Реакцией $(RO)_2P(O)H$ и фурфурола в присутствии р-ра CH_3ONa в CH_3OH или пиперидина получены следующие $(RO)_2P(O)CH(OH)C=CHCH=CHO$ (перечисляются R, выход в %): CH_3, 38 (т. пл. 47—48° (из эф.)); C_2H_5, 84 (т. кип. 154°/0,7 *мм*); C_3H_7, 86 (т. кип. 140°/0,09 *мм*, $n^{20}D$, 1,4760); *изо*-C_3H_7, 87 (т. пл. 60,5—61,5° (из бнз.)); *изо*-C_4H_9, 69 ($n^{20}D$ 1,4700). К смеси 0,05 моля $(C_3H_7O)_2P(O)H$ и 0,05 моля фурфурола прибавляют 5 капель р-ра CH_3ONa. Ср. РЖХим, 1958, 11381. В. Гиляров

67572. Получение диалкиловых эфиров алкилфосфиновых кислот присоединением диалкилфосфитов к олефинам. Стайлс, Вон, Раст (The preparation of dialkyl alkylphosphonates by addition of dialkyl phosphites to olefins. Stiles A. R., Vaughan W. E., Rust F. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 714—716 (англ.)

В продолжение изучения присоединения фосфитов к ненасыщ. соединениям по свободнорадикальному механизму найдено, что из $(RO)_2P(O)H$ **(I)** и олефинов при облучении или в присутствии перекисей образуются $(RO)_2P(O)R'$ **(II)**, где R' — насыщ. радикал, соответствующий исходному олефину. Предполагается образование свободного радикала $(RO)_2P(O)$, который присоединяется к **II**. Перечисляются R, олефин, кол-во **I** и олефина в молях, т-ра р-ции в °C, время р-ции в часах (в присутствии 5 мол.% (*трет*-$C_4H_9O)_2$ **(III)** в расчете на фосфит), превращение в %, для **II** R', т. кип. в °C, $n^{20}D$: C_2H_5, гексен-1, 0,7, 1,2, 130, 16, 29, C_6H_{13}, 126/10, 1,4297; C_4H_9, октен-1, 1, 3, 25, 7, 54,5, C_8H_{17}, 146—152/1, 1,4396; C_4H_9, децен-1, 0,1, 0,2, 120, 16, 25,2, $C_{10}H_{21}$, 157/1, 1,4426; CH_3, тетрадецен-1, 1, 1, 160—190, 1, 61, $C_{14}H_{29}$, 142 (мол. перегонка), 1,4478; C_4H_9, бутен-2, 0,2, 0,1, 120, 16, 77, C_4H_9, 143—146/13, 1,4322; C_4H_9, циклогексен, 3,1, 1,5, 170, 2, 52, C_6H_{11}, 133—134/1, 1,4544; C_4H_9, диизобутилен, 0,4, 0,2, 130, 16, 42, изооктил, 116/1, 1,4377. В последних двух случаях р-ция велась с 2,5 мол.% **III**. Увеличение отношения **I** ($R = C_4H_9$) и октена-1 **(IV)** ведет к увеличению длины радикальной цепи. Добавки олефина или кумола ингибируют р-цию **I** и **IV**. В. Гиляров

67573. Органические фосфаты. V. Циклический фосфат гидробензоина — новый фосфорилирующий реагент. Укита, Нагасава, Ириэ (Organic phosphates. V. Hydrobenzoin cyclic phosphate, a new phosphorylation reagent. Ukita Tyunosin, Nagasawa Kinzo, Irie Masachika), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1373—1376 (англ.)

Синтезированы $MO(O)POCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)O$, где $M = H$ **(I)**, или $M = Na$ **(II)**, действием гидробензоина **(III)** на $POCl_3$. Алкоголизом **II** в присутствии CF_3COOH

(IV) получены $C_6H_5CH(OH)CH(C_6H_5)OP(O)(OH)(OR)$ (V). Каталитич. гидрогенолизом **V** превращены в $P(O)(OH)_2(OR)$ (VI) и $C_6H_5CH(OH)CH_2C_6H_5$ **(VII)**. При алкоголизе II в присутствии HCl (газ) в диоксане сразу образуются VI. I неустойчив в кислой среде, под действием катионитов в водн. среде гидролизуется в V (R = H) (VIII). Продукты алкоголиза идентифицировались с помощью хроматографии на бумаге. Приводятся для р-ции алкоголиза в присутствии IV за 24 часа при 37° значения R, выходы в % **V** и **VIII**: CH_3, 100, 0; C_2H_5, 77, 23; *изо*-C_3H_7, 35, 65; *н*-C_4H_9, 70, 30; $C_6H_5CH_2$, 52, 48; с *трет*-C_4H_9OH II в этих условиях не реагирует. Приводятся по данным хроматографирования на бумаге значения R и выходы **VI** в %, полученных при алкоголизе II в присутствии HCl в диоксане через 72 часа при 37°: CH_3, 69; C_2H_5, 77; *изо*-C_3H_7, 55,3; *н*-C_4H_9, 66,5; $C_6H_5CH_2$, 23,8; $CH_3CHOHCH_2$, 87. К охлажд. р-ру 3,6 *г* $POCl_3$ в 15 *мл* C_5H_5N добавляют 3 *г мезо*-III в 70 *мл* C_5H_5N, через 1,5 часа выход **II** 92—96%, т. пл. 262° (разл.). Нагреванием водн. р-ра **II** с амберлитом IR-120 (H^+-форма) 15 мин. при 80—85° получен VIII в виде моногидрата циклогексиламмониевой соли с т. пл. 190—192° (разл.). Из 1,25 *г* **II** в 30 *мл* CH_3OH и 2 *мл* IV (24 часа, ~ 20°, запаянная трубка) получен V (R = CH_3) (IX), выход 80%. Встряхиванием 2 часа 260 *мг* NH_4-соли IX с 250 *мг* Pd/C в 14 *мл* CH_3OH получено 100 *мг* VII и VI (R = CH_3), выделенной в виде Ba-соли. К 2 *г* II добавляют 15 *мл* $CH_3CHOHCH_2OH$ и насыщают HCl (газ), через 24 часа (37°) к фильтрату добавляют избыток Ag_2CO_3, через 12 час. фильтрат обрабатывают эфиром, в водн. слой пропускают H_2S, после выдувания H_2S действием $Ba(OH)_2$ при pH 8 выделяют Ba-соль VI (R = $CH_3CHOHCH_2$), которую переводят в циклогексиламмониевую соль, т. пл. 168—169°. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 50442. С. Иоффе

67574. Применение серебряной соли фенилбензилового эфира фосфорной кислоты для синтеза монофениловых эфиров фосфатидов. (Предварительное сообщение). Веркаде, Стегерхук, Мостерт (The use of silver phenyl benzyl phosphate for the synthesis of monophenyl esters of phosphatidic acids. (preliminary communication). Verkade P. E., Stegerhoek L. J., Mostert S.), Proc. Konikl. nederl. akad. wet., 1957, **B60, № 3**, 147—152 (англ.)

В связи с данными о различном протекании гидрогенолиза фосфатидов над Pt и Pd установлено, что при действии H_2 на монофениловые, монобензиловые эфиры фосфатидов над Pd/C отщепляется только бензилоксигруппа с образованием монофениловых эфиров фосфатидов. Так из $BeOCH_2CH_2OP(O)(OC_6H_5)OCH_2C_6H_5$ (I) (здесь и далее Be — остаток бегеновой к-ты), $StOCH_2CHOStCH_2OP(O)(OC_6H_5)OCH_2C_6H_5$ (II) (St — остаток стеариновой к-ты) и $PaOCH_2CH(CH_2OPa)OP(O)(OC_6H_5)OCH_2C_6H_5$ (III) (Pa — остаток пальмитиновой к-ты) получены с выходами > 90% соответствующие монофениловые эфиры. Действием SO_2Cl_2 на $(C_6H_5CH_2O)_2POH$ получен $(C_6H_5CH_2O)_2POCl$, реагирующий с NaJ в ацетоне (ср. РЖХим, 1956, 54511) с образованием $(C_6H_5O)(C_6H_5CH_2O)P(O)ONa$, переведенной в стойкую Ag-соль. Взаимодействием Ag-соли с JCH_2CH_2OBe, $JCH_2CHOStCH_2OSt$ или $PaOCH_2CHJCH_2OPa$ в C_6H_6 получены I—III с выходами 80—85%. $PaOCH_2CHOPaCH_2OP(O)(OC_6H_5)OCH_2C_6H_5$, т. пл. 42—43°. $PaOCH_2CHOPaCH_2OP(O)(OC_6H_5)OH$, т. пл. 54,5—55,5°.

Я. Комиссаров

67575. Синтез диэтиленимида 4-метилурацил-5-метиленфосфиновой кислоты. Берлин А. Я., Васильева М. Н., Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 4, 1063—1065

В поисках новых средств против злокачественных новообразований получен $RCH_2PO(\overline{NCH_2CH_2})_2$ (I, здесь и далее R = 4-метилурацильный радикал) по схеме: RCH_2OH (II) → RCH_2Cl (III) → $RCH_2PO(OC_2H_5)_2$ (IV) → → $RCH_2PO(OH)_2$ (V) → $[RCH_2POCl_2]$ (VI) → I. К смеси 10 *г* II, 5,1 *мл* сухого C_5H_5N и 100 *мл* сухого CH_3Cl при перемешивании и охлаждении (0°) прибавляют р-р 10 *г* $SOCl_2$ в 15 *мл* $CHCl_3$ (30 мин., < 20°), через 3 часа отделяют III, выход 5,1 *г*, т. пл. ~ 225° (разл.; из диоксана; скорость нагревания 10 град/мин.). Смесь 4 *г* III и 4,3 *г* $(C_2H_5O)_3P$ помещают в баню при 130°, нагревают до 160° и далее 20 мин. при 150—155°, продукт р-ции промывают эфиром, растворяют в 12 *мл* C_6H_6 при 40—55° и прибавляют петр. эфир, выход **IV** 2,2 *г*, т. пл. 106—107,5° (из бзл.-петр. эф., 4 : 1). 0,5 *г* **IV** в 10 *мл* конц. HCl кипятят 5 час., выход V 0,3 *г*, т. пл. 282—284° (из разб. сп.). 5 *г* **V** в 50 *мл* $SOCl_2$ нагревают 30 мин. при 50°, избыток $SOCl_2$ удаляют в вакууме, добавляют 50 *мл* C_6H_6, добавляют 2,5 *мл* этиленимина и 7,5 *мл* $(C_2H_5)_3N$ в 20 *мл* C_6H_6 (< 10°), через 18 час. (0—5°) фильтрат упаривают в вакууме в токе N_2 (< 30°), выделено 1,5 *г* **I**, т. разл. 268°. Выделить **VI** не удалось, но образование его доказано получением **IV** (действием спирта, выход 21%) и **I**. В. Гиляров

67576. Трис(триалкилсилил)фосфиты. Воронков М. Г., Скорик Ю. И., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, № 1, 119

Для получения $(R_3SiO)_3P$ (I) смесь PBr_3 и R_3SiOR' перегоняют в присутствии 0,5—0,6 мол.% $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $SnCl_2$, выход I 30% (побочный продукт — R'Br). I получены также из $R_3SiOSiR_3$ и PX_3 в присутствии тех же катализаторов (побочный продукт R_3SiX); при X = Br выход I 25—30%. Г. Моцарев

67577. Исследование соединений фосфора. IX. Об эфирах изофосфорноватой кислоты. Баудлер, Гизе (Untersuchungen über Phosphorverbindungen. IX. Über die Ester der Iso-Unterphosphorsäure. Baudler M., Giese W.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **290**, № 5—6, 258—269 (нем.)

Синтезированы $(RO)_2P(O)OP(O)(OR')R'$ (I), где R = R' = CH_3 **(Ia)**, R = R' = C_2H_5 **(Iб)**, R = CH_3, R' = = C_2H_5 **(Iв)** и R = C_2H_5, R' = CH_3 **(Iг)**. I получены р-цией $(RO)_3P$ **(II)** с $(RO)_2POCl$ **(III)**, или $RP(O)(OR)_2$ **(IV)** с III, а также взаимодействием $(RO)_3PO$ **(V)** с $(RO)_2PCl$ **(VI)**. В последнем случае р-ция протекает при более высокой т-ре и снижается выход. Во всех случаях р-ция сопровождается отщеплением RCl. Строение I доказано спектрами комб. расс. Из 21 *г* **II** (R = CH_3) и 24,5 *г* **III** (R = CH_3) при 80° получен **Ia** с выходом 27%, т. кип. 103—105/10^{-3} *мм*, $n^{20}D$ 1,4232; в ксилоле выход **Ia** 51%. Из 8 *г* **IV** (R = CH_3) и 9,3 *г* **III** (R = CH_3) при 50—60° получен **Ia** с выходом 33%, из 10,3 *г* **VI** (R = CH_3), 200 *мг* $ZnCl_2$ и 11,2 *г* **V** (R = CH_3) при 120° выход **Ia** 14%. Из 13 *г* **II** (R = = C_2H_5) и 13,5 *г* **III** (R = C_2H_5) при 130—140° получен **Iб**, выход 33%, т. кип. 114—118°/10^{-3} *мм*, $n^{20}D$ 1,4269 в ксилоле выход **Iб** повышается до 49%. Из 12,3 *г* **III** (R = C_2H_5) и 11,8 *г* **IV** (R = C_2H_5) при 105—110° выход **Iб** 39%. Выход **Iб** из 14,5 *г* **VI** (R = C_2H_5), 16,8 *г* (R = = C_2H_5) и 200 *мг* $ZnCl_2$ (135—140°) 15%. К 26 *г* **IV** (R = CH_3) в 150 *мл* ксилола постепенно добавляют при 95—98° 36,1 *г* **III** (R = C_2H_5), через 1 час выход **Iг** 59%, т. кип. 108—111°/10^{-3} *мм*, $n^{20}D$ 1,4237. К р-ру 23,7 *г* **IV** (R = C_2H_5) в 150 *мл* ксилола при 70—80° постепенно добавляют 20,6 *г* **III** (R = CH_3), через 30 мин. выход **Iв** 53%, т. кип. 110—113°/10^{-3} *мм*, $n^{20}D$ 1,4242. Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 63461. С. Иоффе

67578. Смешанные алкоголяты ниобия и тантала. Брэдли, Чакраварти, Чаттерджи, Уордло, Уитли (Niobium and tantalum mixed alkoxides. Bradley D. C., Chakravarti B. N., Chatterjee A. K., Wardlaw W., Whitley A.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 99—101 (англ.)

Синтезированы летучие $Ta(OR)(OR')_4$ (I), где R' — вторичный или третичный радикал, обменной р-цией

$Ta(OR)_5$ (II) с избытком R'OH. Степень ассоциации I (указана в скобках после значения R при R' = *изо*-C_3H_7) убывает в ряду: CH_3 (1,84) > C_2H_5 (1,16) > *изо*-C_3H_7 (0,99). Приводятся для I R, R', т. пл. в °С, т. кип. в °С/*мм* или т. возг. (в скобках — ТВ): CH_3, *изо*-C_3H_7, 70, 81/0,07 (ТВ); C_2H_5, *изо*-C_3H_7, —, 130/0,1 (ТВ); CH_3, *трет*-C_4H_9, 110, 96/0,05 (ТВ); C_2H_5, *трет*-C_4H_9, 96, 84/0,05 (ТВ); 128/5,5; *изо*-C_3H_7, *трет*-C_4H_9, 94, 86/0,02; C_2H_5, *трет*-C_5H_{11}, 158, 170/0,1; *изо*-C_3H_7, *трет*-C_5H_{11}, 90, 139/0,1. То же для II: *изо*-C_3H_7 (IIа), 84, 122/0,1; *трет*-C_4H_9 (IIб), 110, 82/0,02 (ТВ), 149,5/5,5; *трет*-C_5H_{11}, —, 142/0,1. Получен $Nb(OC_3H_7$-*изо*$)_5$ (III). Р-цией $Nb(OC_2H_5)_5$ в C_6H_6 с *трет*-C_4H_9OH получен $Nb_2O(OC_4H_9$-*трет*$)_8$ (IV), т. возг. 110—130°/0,01 *мм*, с превращением в $NbO(OC_4H_9$-*трет*$)_3$. III в азеотропич. смеси C_6H_6-*трет*-C_4H_9OH при т-ре < 40° в вакууме образует смесь $Nb(OC_3H_7$-*изо*$)(OC_4H_9$-*трет*$)_4$ и IV. 5 *г* $TaCl_5$, 15 *мл* *изо*-C_3H_7OH и 100 *мл* C_6H_6 обрабатывают избытком NH_3. После упаривания фильтрата в вакууме получают 5,2 *г* IIа. Смесь 3 *г* IIб в 50 *мл* C_6H_6 и 5 *мл* *трет*-$C_5H_{11}OH$ перегоняют, получено 3,2 *г* $Ta(OC_4H_9$-*трет*$)_2(OC_5H_{11}$-*трет*$)_3$ в виде вязкой жидкости и азеотропич. смесь C_6H_6-*трет*-C_4H_9OH. Из 28,7 *г* $NbCl_5$ в 100 *мл* *изо*-C_3H_7OH и 250 *мл* C_6H_6 действием NH_3 получено 30,6 *г* неочищ. III, который возгоняют при 60—80°/0,1 *мм*. С. Иоффе

67579. Сульфирование селенофена и его гомологов. **Катаев Е. Г., Зимкин Е. А.**, Уч. зап. Казанск. ун-та, 1957, 117, № 2, 174—179

Изучена р-ция селенофена (I), 2-метил-I (II) и 2,5-диметил-I (III) с $C_5H_5N \cdot SO_3$ (IV). Строение полученных моносульфокислот установлено при помощи метода Хилла (отщепление α-SO_3H-группы при действии бромной воды на Ва-соли к-т). Получены следующие результаты (перечисляются исходные в-ва, т-ра р-ции в °С, продолжительность р-ции, выход Ва-соли в %, положение сульфогрупп, т. пл. хлорангидрида и амида в °С): 5 *г* I, 6,1 *г* IV, ~ 20, 21 день, 48,1, 3, 30—32, 157—159; 6,3 *г* I, 23 *г* IV, 100, 10 час., 81,3, 3 и 5, 73—74, 237—239; 4,5 *г* II, 5 *г* IV, ~ 20, 21 день, 44,1, 3, —, 119—121; 3 *г* II, 10 *г* IV, 100, 5 час., 16,5, 3 и 5, —, —; 8,8 *г* III, 26,5 *г* IV, 100, 10 час., 46,7, 3, —, 145—147. Я. Комиссаров

67580. Парофазные реакции некоторых производных фторуглеродов с окислителями при высокой температуре. **Северсон, Брайс** (High temperature, vapor phase reactions of some fluorocarbon derivatives with oxidizing agents. Severson W. A., Brice T. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 9, 2313—2316 (англ.)

Исследованы р-ции RSO_2F, где R = C_8F_{17} (I), C_5F_{11} (II), $C_{10}H_{21}$ (III), CF_3 (IV), $C_6F_{13}CF_2H$ (V), $CF_2Cl(CF_2)_n$-CF_2H, где $n = 4$ (VI), $n = 6$ (VII), $C_6F_{13}CF_2X$, где X = Br (VIII), X = J (IX) и $C_7F_{15}CF_2Cl$ (X) с NO_2 и NO; при этом образуются главным образом фторангидриды перфторалканкарбоновых к-т, и после их гидролиза к-ты. Р-ция с V—VII протекают только в присутствии Cl_2 или Br_2. Приведены соображения о механизме рассматриваемых р-ций. Смесь 11 *г* NO_2 и 30 *г* I пропустили за 24 мин. через пустую никелевую трубку при 550° (контакт 16 сек.); после гидролиза холодной водой выделены неочищ. $C_6F_{13}COOH$ (XI), выход 13%, и $C_7F_{15}COOH$ (XII), выход 54%, т. кип. 185—189°; метиловый эфир, т. кип. 159—160°, $n^{25}D$ 1,3026. Кроме того, при р-ции образовались: вероятно, C_8F_{18}, $NOSO_3F$ (до 61%) и низкокипящие в-ва, из которых после обработки NaOH получены CF_3COONa, а также CF_4, C_2F_6, C_3F_8 и C_4F_{10}. Аналогично из II и III получены соответственно C_4F_9COF и $C_9F_{19}COF$, тогда как IV только при 600° окисляется в COF_2. Из 10,8 *г* I и 4,4 *г* NO в тех же условиях получено 37% фторангидрида XII. Смесь 1 моля V (т. кип. 93—94°, $n^{25}D$ 1,2697), 2 молей NO_2 и 1 моля Cl_2 пропустили при 600° через пустую никелевую трубку (контакт 11 сек.), после гидролиза получена **XI**, выход 45,6%, т. кип. 170—175°/740 *мм*. Аналогичные результаты получены из V, NO_2 и Br_2 (1 : 3 : 2 моля). В тех же условиях из VI, NO_2 и Cl_2 получены 72% смеси $CF_2Cl(CF_2)_4COF$, т. кип. 81°/740 *мм*, и соответствующей к-ты, т. кип. 180—183°/740 *мм*, $n^{25}D$ 1,3280. Аналогично из VII получена $CF_2Cl(CF_2)_6COOH$, выход 40%. Из 1 моля VIII (т. кип. 120—125°, $n^{25}D$ 1,2998) и 5,4 моля NO_2 при 600° образуется немного фторангидрида XI, а из 1 моля IX (т. кип. 130—133°, $n^{25}D$ 1,3280) и 3,2 моля NO_2 59% XI. Не удалось в этих условиях при 590° окислить X (т. кип. 128—131°, $n^{25}D$ 1,2902). А. Берлин

67581. Производные 2,2,3,3,4,4-гексафторпентандиола со сложноэфирными и эфирными связями. **Мак-Би, Робертс, Вильсон** (Ester-ethers derived from 2,2,3,3,4,4-hexafluoropentanediol. McBee E. T., Roberts C. W., Wilson Gordon, Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 7, 1721—1723 (англ.)

При конденсации $(HOCH_2CF_2)_2CF_2$ (I) с $BrCH_2COOC_2H_5$ (II), $CH_2{=}CHCN$ (III) или $CH_2{=}CHCOOCH_3$ (IV) образуются соответственно $(C_2H_5OCOCH_2OCH_2CF_2)_2CF_2$ (V, VI — к-та), смесь продукта моноцианэтилирования — нитрила 6,6,7,7,8,8-гексафтор-9-окси-4-оксанонановой-1 к-ты (VII, VIII к-та) с динитрилом 5,5,6,6,7,7-гексафтор-3,9-диоксаундекандикарбоновой-1,11 к-ты (IX, X — к-та) и смесь метилового эфира VIII (XI) с диметиловым эфиром X (XII). В связи с лабильностью эфирных связей в V свободная VI получена ацидолизом V с НСООН. VII и IX превращены соответственно в этиловый эфир VIII (XIII) и диэтиловый эфир X (XIV). К р-ру 0,1 моля I в 200 *мл* диоксана прибавлен р-р C_2H_5ONa (из 0,2 моля Na и 110 *мл* спирта), после отгонки спирта добавлен р-р 0,2 моля II в 100 *мл* диоксана; смесь кипятили 5 час. и выделили (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}) V, 77, 134—135/0,1, 1,4010, 1,345. От смеси 0,016 моля V и 50 *мл* 90%-ной НСООН отгоняли образующийся $HCOOC_2H_5$; получен VI, выход 76, т. пл. 82—83° (из толуола); дихлорангидрид, т. кип. 110°/0,1 *мм*, т. пл. 52,5—53° (из гексана); диамид, т. пл. 146,5—147,5° (из сп.). При взаимодействии 0,1 моля I и 0,4 моля III в 300 *мл* эфира в присутствии 2,4 *г* 40%-ного р-ра КОН (31 час, 25°) получен VII, 42, 126/0,08, 1,3881, 1,481, и IX, 28, 180/0,08, 1,4040, 1,381. Р-р 73 ммолей VII в 30 *мл* спирта насыщен HCl-газом при −20°, через 20 дней (0°) после отгонки р-рителя и нагревания остатка с водой (1 час, 65°) получен XIII, 78, 112—113/0,5, 1,3916, 1,386. Аналогично IX дал XIV, 70, 131—132/0,07, 1,4041, 1,287. К смеси 0,1 моля I, 4 ммоля динатриевой соли I и 200 *мл* эфира прибавлено 0,23 моля IV; через 8 час. (25°) и 5 час. (кипячение) выделены XI, 54, 110/0,4, 1,3900, 1,443, и XII, 22, 125/0,06, 1,4028, 1,348. А. Берлин

67582. Перфторпропилзамещенные эфиры тиа-, окса- и аза-дикарбоновых кислот. **Мак-Би, Робертс, Вильсон** (Perfluoropropyl-substituted thia-, oxa- and aza-dicarboxylic esters. McBee E. T., Roberts C. W., Wilson Gordon Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 7, 1719—1721 (англ.)

При действии спирта, HBr, *н*-$C_4H_9NH_2$ или CH_3NH_2 на $C_3F_7CH{=}CHCOOC_2H_5$ (I; II — свободная к-та) образуются соответственно $C_3F_7CH(OC_2H_5)CH_2COOC_2H_5$ (III; IV — этиловый эфир 4,4,5,5,6,6,6-гептафторкапроновой к-ты), 3-бром-IV (V), 3-бутиламино-IV (VI) и 3-метиламино-IV (VII). Одновременно с VII выделен метиламид II (VIII). Кроме того, VIII образуется при нагревании смеси I и VII. Аналогично из I и $HSCH_2COOC_2H_5$ (IX) синтезирован $C_3F_7CH(CH_2COOC_2H_5)SCH_2COOC_2H_5$ (X; XI — свободная к-та), из I $NH_2CH_2COOC_2H_5$ (XII) — $C_3F_7CH(CH_2COOC_2H_5)NHCH_2COOC_2H_5$ (XIII), из VII и

$BrCH_2COOC_2H_5$ (XIV) — N-метил-XIII (XV). Иным путем X синтезирован из 3-меркапто-IV (XVI) (РЖХим, 1958, 1389) и XIV. При взаимодействии I и $HOCH_2COOC_2H_5$ (XVII) образуется в результате переэтерификации карбэтоксиметиловый эфир II (XVIII). К р-ру C_2H_5ONa (из 0,01 *г-атома* Na и 0,2 моля спирта в 100 *мл* эфира) прибавлен р-р 0,1 моля I в 50 *мл* эфира и смесь кипятили 1,5 часа; получен III (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. в °С/ *мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}), 81, 83/22, 1,3516, 1,311. Через р-р 0,03 моля I в 20—25 *мл* эфира при −78° пропускали HBr-газ до появления осадка и смесь нагревали (12 час. до 100° и 10 час., 100°); выделен V, 82, 107/68, 1,3680, 1,620. Смесь 0,2 моля I и 0,1 моля *н*-$C_4H_9NH_2$ в 50 *мл* C_6H_6 кипятили 75 час.; VI, 76, 97/7,5, 1,3760, 1,231. При нагревании (10 час., 75° и 8 час., 100°) смеси 0,2 моля I и 0,2 моля CH_3NH_2 получены VII, 85, 88,5/20, 1,3600, 1,340, и VIII, 5,4, 82—85/1, 75—79/0,55, —, —, т. пл. 42—43° (из эф.). При нагревании (12 час., 140° и 2 часа, 190°) 0,1 моля I и 0,1 моля VII образовалось 30% VIII. К р-ру 0,3 моля I, 5 *мл* 40%-ного р-ра $(CH_3)_3N(CH_2C_6H_5)OH$ в CH_3OH и 5 *мл* пиперидина в 150 *мл* эфира прибавлен р-р 0,3 моля IX в 50 *мл* эфира; после выдержки (18 час., 25° и 2 часа, кипячение) получен X, 85, 85/0,4, 1,4028, 1,363. Для получения XI кипятили X с 90%-ной HCOOH 48 час. с отгонкой $HCOOC_2H_5$; выход XI 82%, т. пл. 72,5—73,5° (из бзл.). К спирт. р-ру 0,2 моля XII прибавлено 0,2 моля I и смесь кипятили 2 часа; образовался XIII, 75, 80/0,11, 1,3831, 1,326; к-та т. пл. 156—157° (разл.; из воды). При нагревании (24 часа, 125°) 0,07 моля VII 0,07 моля XIV и 0,08 моля K_2CO_3 получен XV, 58, 95/1,9, 1,3860, 1,298. К р-ру 0,05 моля XVI в 150 *мл* эфира прибавлено 0,05 моля NaH и после растворения последнего прибавлено 0,05 моля XIV в 50 *мл* эфира; смесь кипятили 16 час. и выделили 79% X. К р-ру, полученному из 0,11 моля XVII и 0,01 моля NaH, добавлено 0,15 моля I и смесь нагревали (2 часа, 110° и 2 часа, кипячение); выделен XVIII, 9,2 56/0,6, 1,3712 1,380. А. Берлин

67583. **Производные ферроцена. IV. Ненасыщенные ферроценилкетоны Рауш, Колман** (Derivatives of ferrocene. IV. Ferrocene-containing unsaturated ketones. Rausch Marvin D., Coleman Lester E., Jr), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 107—108 (англ.)

Взаимодействием 0,35 моля ферроцена (I) в 300 *мл* CH_2Cl_2 с р-ром 0,35 моля $AlCl_3$ и 0,35 моля *транс*-$C_6H_5CH{=}CHCOCl$ в 300 *мл* CH_2Cl_2 (22 часа, 15—20°, N_2) получен циннамоилферроцен (II), выход 81,5%, т. пл. 139,5—139,7° (из сп.); оксим, т. пл. 116—118° (из водн. CH_3OH). II получен также взаимодействием 0,01 моля ацетилферроцена (III), 0,01 моля C_6H_5CHO и 5 *мл* 10%-ного водн. р-ра NaOH в 30 *мл* CH_3OH (40 час., 15—20°), выход 47%. При гидрировании II в C_4H_9OH над 5%-ной Pt/C образуется β-фенилпропионилферроцен, выход 57%, т. пл. 84,5—84,8° (из сп.). Взаимодействием 0,3 моля CH_3CH_2COCl, 0,3 моля $AlCl_3$ и 0,31 моля I в CH_2Cl_2 синтезирован пропионилферроцен (IV), выход 48%, т. пл. 38—38,2° (из петр. эф.); оксим, т. пл. 135,4—136° (из водн. сп.). Из 0,05 моля III, 0,05 моля $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ и 3,75 *г* параформа в 0,15 *мл* конц. HCl и 50 *мл* спирта (кипячение 3 часа) получен хлоргидрат β-диметиламинопропионилферроцена (V), выход 68%, т. пл. 171—172° (из сп.-метилэтилкетона). Не удалось получить ферроценилвинилкетон пиролизом V и ферроценилизопропенилкетон пиролизом основания Манниха, полученного из IV. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 39727. Н. Волькенау

67584. **Некоторые реакции йодистого (ферроценилметил)-триметиламмония. Осгерби, Посон** (Some reactions of (ferrocenylmethyl) trimethylammonium iodide. Osgerby J. M., Pauson P. L.), Chemistry and Industry, 1958, № 7, 196—197 (англ.)

При р-ции $RCH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3J^-$ (I) (R здесь и далее ферроценильный радикал) с KNH_2 образуется не продукт орто-перегруппировки, напоминающей перегруппировку Стивенса, с CH_3- и $CH_2N(CH_3)_2$-группами по соседству в одном кольце (РЖХим, 1957, 8117; 1958, 28867), а $RCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (II). Аналогично р-ция I с солями синильной к-ты не сопровождается орто-перегруппировкой (см. ссылки выше), а идет с образованием RCH_2CN (III). Строение II подтверждено независимым синтезом: по р-ции Вильгеродта из $RCOCH_3$, $(CH_3)_2NH$ и S получен $RCH_2CSN(CH_3)_2$, восстановленный скелетным Ni в II. Строение III подтверждено восстановлением $LiAlH_4$ в $RCH_2CH_2NH_2$ (IV), выход 85%; ацетильное производное, т. пл. 117—118°; нагревание IV 60 час. с CH_3J и $NaHCO_3$ в CH_3OH ведет к йодметилату II, т. пл. 237°, идентичного продукту р-ции II с CH_3J. ИК-спектры йодметилата, полученного по обоим вариантам, одинаковы. Я. Комиссаров

67585 К. **Алюмогидрид лития и его применение в органической химии. Мичович В., Михайлович М.,** Перев. с англ. М., Изд-во ин. лит., 1957, 258 стр., 11 руб.

67586 К. **Реакции и методы исследования органических соединений. Кн. 6. Применение галоидсодержащих соединений для заместительного галоидирования органических веществ. Терентьев А. П., Яновская Л. А. Электрохимическое фторирование. Кнунянц И. Л., Сокольский Г. А.,** М., Госхимиздат, 1957, 387 стр. 12 р. 50 к.

67587 Д. **Селективная димеризация пропилена и синтезы на этой основе. Крюков С. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н. Ярославск. технол. ин-т, Ярославль, 1957

67588 Д. **Исследование в области парофазной гидратации ацетилена и его производных. Богданова Л. П.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Всес. н.-и. ин-т синтетич. каучука, Л., 1958

67589 Д. **α,β-Дизамещенные-α-аминокарбоновые кислоты. Кильдишева О. В.,** Автореф. дисс. докт. хим. н., Ин-т элементо-органич. соединений АН СССР, М., 1957

См. также разделы *Промышленный органический синтез* и *Промышленный синтез красителей* **и рефераты:** Общие вопросы 68776. Соединения алифатич. 66892, 66898, 68468—68470, 68473, 68475, 68562, 68604, 68635; 25649Бх, 25728Бх; алициклич. 66899, 66909, 66910, 68472, 68532—68553, 68595, 68609; ароматич. 66822, 66889, 66893—66895, 66901, 66902, 66911, 67071, 68407—68412, 68471, 68474, 68476, 68478, 68610, 68633, 68634, 68657, 68658, 69159; 26051Бх; гетероциклич. 66552, 68400, 68401, 68467, 68477, 68487—68490, 68492—68496, 68568, 69134; элементорганич. 68480, 68600, 68601

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвинник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин. В. В. Шпанов*

67590. **О действии алюмогидрида лития на углеводы. Эндрес, Оппельт** (Über die Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf Kohlenhydrate. End-

res Horst, Oppelt Manfred), Chem. Ber., 1958, 91, № 3, 478—482 (нем.)

При кипячении с $LiAlH_4$ в среде диоксана восстанавливаются следующие кол-ва сахаров в% (в скобках указано время в часах): глюкоза 19,94 (6), фруктоза 38,5 (6), арабиноза 13,1 (6), рибоза 10,0 (6), 3-метилглюкоза 5,7 (1), пентаметил-аль-глюкоза 100 (1), α-метилглюкозид 0,8 (3), салицин 0,9 (3), 2,3,5,6-диизопропилиденманнофураноза (I) 93,4, (2), 3,5,6-триметилглюкофураноза 68,8 (5), 4,6-бензилиденглюкопираноза (II) 64,8 (1). Кол-во $LiAlH_4$ для моносахаридов 2,5, для производных 1—1,5 моля на 1 моль сахара. Восстановлению подвергается только оксоформа сахаров. Это подтверждается соответствием между скоростями восстановления и мутаротации. Для I и II величины скоростей изменения вращения составляют, соответственно, $288 \cdot 10^{-4}$ и $96 \cdot 10^{-4}$. Мутаротация как более медленный процесс определяет скорость восстановления, в связи с чем последняя выражается уравнением 1-го порядка. Аналитич. определение сахаров производилось по методу Грассмана и др. (РЖХимБх, 1958, 9513).

В. Векслер

67591. Применение метода хроматографии к разделению продуктов, образующихся при конденсации формальдегида в сахара. Балезин С. А., Сурыкина Е. К., Уч. зап. Моск. гос. пед. ин-та, 1957, 99, 159—165

Взаимодействие CH_2O и $Ca(OH)_2$ при 45° начинается в первые 15 мин. после смешения. Через 20 мин. на бумажной хроматограмме обнаружены пентозы и следы альдогексоз (АГ), через 35, 55 и 63 мин. АГ и кетогексозы; пятно последних постепенно сдвигается кверху — предполагается переход в соответствующие уроновые к-ты. Следовательно, конденсация идет главным образом по альдольному типу и в ходе процесса происходит удлинение углеродной цепи. Этот выход подтверждается результатами хроматографии на целлюлозных колонках.

В. Зеленкова

67592. Гидролитическая неустойчивость альдоноамидов. Вулфром, Беннетт, Крам (The hydrolytic instability of the aldonamides. Wolfrom M. L., Bennett R. B., Crum J. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 944—946 (англ.)

Показано, что амиды D-галактоновой, D-глюконовой, L-манноновой и D-рибоновой к-т в водн. р-рах при ~20° превращаются в аммонийные соли соответствующих к-т. Поляриметрически изучена кинетика этой р-ции, катализируемой следами металлов, к-тами и, особенно основаниями.

Н. Сидорова

67593. Реверсия L-арабинозы и D-маннозы, катализируемая кислотой. Джонс, Николсон (The acid-catalysed reversion of L-Arabinose and of D-mannose. Jones J. K. N., Nicholson W. H.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 27—33 (англ.)

При реверсии L-арабинозы с 6 н. HCl-к-той (96 час.) после хроматографич. разделения выделены 3-(β-L-арабопиранозил)-L-арабопираноза (I), 4-(β-L-арабопиранозил)-L-арабиноза и (β-L-арабопиранозил)-β-L-арабопиранозид (II). Аналогично из D-маннозы получены 6-(α-D-маннопиранозил)-D-манноза (III), т. пл. 196—197°, $[\alpha]^{16}D$ 52° (*c* 1,99), а также 6-(β-D-маннопиранозил)-D-манноза (IV), 3-(α-D-маннопиранозил)-D-манноза (V) и 4-(α-D-маннопиранозил)-D-манноза (VI). Гексаметиловый эфир I, т. кип. 180°/0,005 *мм* (т-ра бани), $n^{21}D$ 1,4710, $[\alpha]D$ 128° (*c* 3,6; хлф.). Гексаацетат II, т. пл. 232°, $[\alpha]D$ 232° (*c* 0,15; хлф.). Октаметиловый эфир (ОЭ) III, т. кип. 192°/0,1 *мм* (т-ра бани), $n^{18}D$ 1,4640, $[\alpha]D$ +58° (*c* 3,74; хлф.); октаметиловый эфир IV $n^{21}D$ 1,4621, $[\alpha]D$ —26° (*c* 2,1; хлф.); ОЭ VI, $n^{20}D$ 1,4640, $[\alpha]D$ —12° (*c* 3,1; хлф.). Из продукта восстановления V KBH_4 получен нонаацетат, т. пл. 116° (из сп.). $[\alpha]D$ +47° (*c* 2,2; ацетон).

Н. Сидорова

67594. Поведение производных 3,4-ангидрогалактозы по отношению к кислым реагентам. Часть 1. Бьюкенен (The behaviour of derivatives of 3:4-anhydrogalactose towards acidic reagents. Part I. Buchanan J. G.), J. Chem. Soc., 1958, March, 995—1000 (англ.)

Показано, что при щел. гидролизе 2,3-дибензоил-4-тозил-6-тритил-α-D-метилглюкозида (I) (тритилтрифенилметил) образуется смесь 3,4-ангидро-6-тритил-*α-D*-метилгалактозида и 2,3-ангидро-6-тритил-α-D-метилгулозида. Выяснена структура ряда ранее полученных соединений. Так, показано, что при действии HCl в ацетоне на 2,3 ангидро-4,6-бензилиден-α-D-метилгулозид образуются 2-хлор-2-дезоксиметилйодид (ранее принимавшийся за 4-хлор-4-дезоксиметилглюкозид (II) и II (ранее принимавшийся за 3-хлор-3-дезоксиметилгулозид (РЖХим, 1954, 21687). Из смеси ангидросахаров, образующихся при обработке I по способу Олдема (I Chem. Soc., 1935, 685), гидролизом р-ром HCl-газа в ацетоне получены: а) моноацетат 4,6-изопропилиден-α-D-метилгулозида (III) т. пл. 165—167° (из сп. или этилацетата), $[\alpha]^{21}D$ +75,6° (*c* 0,73; хлф.); монотозилат III, т. пл. 128—129°, $[\alpha]^{21}D$ +47,3° (*c* 2,08; хлф.); б) 6-ацетил-3,4-изопропилиден-α-D-метилгалактозид (IV); 2-тозилат IV, т. пл. 107—107,5° (из петр. эф.), $[\alpha]^{17}D$ +146,9° (*c* 1,22; хлф.), при деацетилировании дает 3,4-изопропилиден-2-тозил-α-D-метилгалактозид, т. пл. 162° (из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]^{19}D$ +153,1° (*c* 1,53; хлф.).

А. Лютенберг

67595. Выделение D-талозы из природного источника. Уайли, Сайгал (Isolation of D-tolose from a natural source. Wiley Paul F., Sigal Max V., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 1010—1011 (англ.)

При гидролизе антибиотика гигромицина В в 0,5 н. H_2SO_4 с последующей обработкой $Ba(OH)_2$ и пропусканием через смолу IR-120 выделена кристаллич. α-D-талоза, идентичная с синтетической.

Н. Сидорова

67596. Изучение трифторуксусной кислоты. Часть XIV. Реакция ацилтрифторацетатов с 1,6-ди-бензоил-2,4; 3,5-ди-метилен-D-сорбитом. Бурн, Бердон, Татлоу (Studies of trifluoroacetic acid. Part XIV. Reaction of acyl trifluoroacelates with 1:6-di-o-benzoyl-2:4-3:5-di-o-methylene-d-glucitol. Bourne E. J., Burdon J., Tatlow J. C.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1274—1279 (англ.)

Реакция 0,5 *г* 1,6-ди-бензоил-2,4;3,5-ди-метилен-D-сорбита (I) с $(CF_3CO)_2O$ (II) и лед. CH_3COOH (по 9 молей, 25°, 3 часа) дает сироп 5-ацетил-1,6-дибензоил- 2,4- метилен- 3- трифторацетоксиметил-D-сорбита (III); он быстро разлагается, выделяя HCOH. При кипячении II с 15 *мл* сухого CH_3OH образуется 5-ацетил-1,6-дибензоил-2,4-метилен-D-сорбит (IV), т. пл. 149—150° (из сп.), $[\alpha]^{17}D$ +4,2° (*c* 4,35; хлф.). Ацетилированием IV получен 3,5-диацетил-1,6-дибензоил-2,4-метилен-D-сорбит, т. пл. 185° (из водн. сп.), $[\alpha]^{17}D$ +9,6° (*c* 1,42; ацетон). Действием на IV CH_3ONa получен 2,4-метилен-D-сорбит и из него 1,6-дибензоил-2,4-метилен-D-сорбит, т. пл. 155—156° (из сп.), $[\alpha]^{15}D$ +15° (*c* 2,14; хлф.). 3-ацетоксиметил-5-ацетил-1,6-дибензоил-2,4-метилен-D-сорбит (V) получают при р-ции I с 9 молями II и 90 молями CH_3COOH (12 час., 25°), т. пл. 125° (из сп.), $[\alpha]^{19}D$ +2,4 (*c* 2,34; хлф.). Гидролиз V 2 н. HCl + 5 *мл* спирта (кипячение, 15 мин.) приводит к IV. Гидролиз 3-метилового эфира IV (т. пл. 141—142° (из сп.), $[\alpha]^{21}D$ +4,4° (*c* 1,54; хлф.), р-ром CH_3ONa в CH_3OH (16 час., ~20°) приводит к 3-метил-2,4-метилен-D-сорбиту, т. пл. 144° (после воз-

гонки при 150°/0,005 *мм*), $[\alpha]^{21}D$ —3,3° (*c* 2,70; вода). Бензоилированием IV в присутствии II и CF_3COOH (60°, 2 часа) получен 5-ацетил-1,3,6-трибензоил-2,4-метилен-D-сорбит, т. пл. 142—142,5° (из водн. сп.), $[\alpha]^{17}D$ —18,8° (*c* 1,60; хлф.). Аналогично получению III из I синтезирован 1,5,6-трибензоил-2,4-метилен-*D*-сорбит (VI), т. пл. 154—154,5° (из водн. сп.), $[\alpha]^{15}D$ —9,3° (*c* 3,33; хлф.); триацетат **VI**, т. пл. 107° (из сп.), $[\alpha]^{17}D$ —12,8° (*c* 4,91; хлф.). Часть XIII, см. РЖХим, 1957, 47826. А. Лютенберг

67597. Рибозидные производные 6-метил-асимм-триазин-3,5(2,4)-диона. Холл (Riboside derivatives of 6-methyl-*asym*-triazine-3,5(2,4)-dione. Hall Ross H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80, № 5, 1145-1150 (англ.)**

Для изучения противоракового действия синтезированы 2,4-и 2,4-ди-D-рибофуранозил-6-метил-*асимм*-триазин-3,5(2,4)-дионы (I, II, III). К р-ру 0,2 моля 6-метил-*асимм*-триазин-3,5(2,4)-диона (**IV**) в 200 *мл* 1 н. щелочи медленно прибавляют 0,1 моля $HgCl_2$ в 200 *мл* воды, получают Hg-соль **IV**, выход 84%. 38 ммолей 1-хлор-2,3,5-трибензоил-D-рибофуранозы кипятят в атмосфере N_2 с суспензией 20 ммолей Hg-соли IV в 300 *мл* толуола 12 час., фильтруют, упаривают в вакууме. Остаток растворяют в 300 *мл* $CHCl_3$, экстрагируют примеси 30%-ным р-ром KJ, 1 M Versenate натрия, 0,1 н. HCl (к-той), водой при выпаривании получают 21,2 *г* смеси А. Хроматографией р-ра в C_6H_6 на Al_2O_3 выделяют гексабензоат III и трибензоат I и II. Трибензоат II, т. пл. 155,5—156° (из CH_3OH-петр. эф.). Дальнейшая очистка на SiO_2 из р-ра в $CHCl_3$. Омылением смеси А кипячением с 1 н. CH_3ONa и последующей деионизацией получают смесь **I, II и III, разделенную на целлитовой колонке.** II, т. пл. 164—165° (из этилацетата-*изо*-C_3H_7OH, 1 : 1). При кипячении **II** с 4 н. NH_4OH происходит разрыв триазинового цикла с образованием 4-D-рибофуранозилсемикарбазона пировиноградной к-ты. Метилированием CH_3J Hg-соли **IV** синтезирован 4,6-диметил-*асимм*-триазин-3,5(2,4)-дион, выход 15%, т. пл. 157—158° (субл.), дающий при гидролизе 4-метилсемикарбазон пировиноградной к-ты, т. пл. 229—230° (из сп.). Из IV с $(CH_3)_2SO_4$ + KOH при 60° получен 2,4,6-триметил-*асимм*-триазин-3,5(2,4)-дион, выход 47%, т. пл. 82—85°, и после затвердения плавится при 101,5—103° (из воды). В. Зеленкова

67598. Стерическое торможение перйодатного окисления гликозидов. Гарнер, Гольдштейн, Монтгомери, Смит (The steric inhibition of periodate oxidation of glycosides. Garner E. F., Goldstein Irwin J., Montgomery R., Smith F.), J. Amer. Chem. Soc. 1958, **80**, № 5, 1206—1208 (англ.)

Окисление α,β,γ-триольных групп, имеющихся в гексапиранозидах, с перйодатом сильно замедляется при наличии больших по объему заместителей. α-D-фенилглюкопиранозид при 5° окисляется полностью 0,08 н. HJO_4 (I) за 22 часа, β-аномер (II) при той же т-ре с 0,14 н. I потребляет 1 моль I за 2—4 часа, второй моль I поглощается за 12 дней, выделен диальдегид с $[\alpha]^{26}D$ —161°. Продукты окисления II 1 молем I восстанавливают $NaBH_4$, ацетилируют, отделяют 2,3,4,6-тетраацетил-β-D-фенилглюкопиранозид, остаток деацетилируют. При гидролизе полученного сиропа хроматографически обнаруживают глюкозу, глицерин (III), гликолевый альдегид и глицериновый альдегид. Разрыв связи $C_{(3)}$—$C_{(4)}$ в первой стадии окисления II объясняется защитой гидроксила у $C_{(2)}$ фенильным радикалом и отсутствием возможности действия I на гидроксилы у $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$, что подтверждается рассмотрением конформационных моделей II в форме Cl. При окислении и последующем восстановлении по известной методике (РЖХим, 1958, 18030) из 6-тритил-α-D-метилглюкопиранозида выделены производные III и эритрита, образовавшиеся с разрывом связи $C_{(2)}$—$C_{(3)}$ и с последующим удалением из молекулы $C_{(3)}$. В. Зеленкова

67599. Перйодатное окисление 4 : 6-бензилиден-α-D-метилглюкозида. Гатри, Ханиман (Periodate oxidation of methyl 4 : 6-*O*-benzylidene-α-D-glucoside. Guthrie R. D., Honeyman J.), Chemistry and Industry, 1958, № 13, 388—389 (англ.)

Формула диальдегида, предложенная для продукта окисления 4 : 6-бензилиден-α-D-метилглюкозида (Rowen J. W. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 4484) отвергается в связи с наличием в ИК-спектре полосы, соответствующей OH, а не CO-группе. Взамен предложена ф-ла (I), отвечающая данным элементарного анализа диальдегид-дигидрата. Получены кристаллич. производные I: диметильное (II), диацетат, дибензоат (III), ди-*н*-пропильное. I перекристаллизовывается из CH_3NO_2 в виде «ангидридной формы I — диальдегид-моногидрата (IV), который с водой превращается в I, при этерификации дает II и III, в ИК-спектре не имеет полосы CO-группы. I и IV мутаротируют в C_5H_5N и $HCON(CH_3)_2$, при кипячении с CH_3OH переходят в диальдегид-метанолат (V), который с водой превращается в I и, вероятно, является одной из 8 возможных форм монометильных производных IV. Аналогичные «алкоголяты» получены с C_2H_5OH, C_3H_7OH и $C_6H_5CH_2OH$. Для продуктов перйодатного окисления предполагается равновесие следующих форм:

Существованием аналогичного равновесия в р-рах моноалкоксильных производных объясняется легкость расщепления их водой (V → I), что невозможно для диметильного продукта, который не может иметь таутомерных форм. В соответствии с приведенными данными для метильного продукта окисления α-D-метилглюкозида предложена ф-ла (VI). В. Зеленкова

67600. Изучение частичного окисления ациклических полиолов йодной кислотой. Куртуа, Герне (Étude de l'oxydation pertielle des polyols acycliques par l'acide periodique. Courtois Jean-Émile, Guerner Michel), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 15, 1273—1275 (франц.)

Изучено частичное окисление (0°) некоторых ациклич. полиолов и альдогексоз HJO_4 (I), взятой в кол-вах от 5 до 40% о ее кол-ва, подвергающегося восстановлению при ее избытке. В процессе окисления определяли общее кол-во образующихся альдегидов, HCHO (II) и HCOOH (III). Установлено (аналитически), что при окислении глицерина (IV) на первой стадии рядом со II образуются в качестве промежуточного продукта гликолевый альдегид (V), который далее окисляется до II и III. Кол-во V тем больше, чем выше молекулярное отношение I к IV. Окисление эритрита (VI) начинается с одного из концов молекулы с образованием II и глицеринового альдегида (VII); VII окисляется дальше предпочтительно перед VI с образованием V. Хроматографически установлено, что при действии I на альдогексозы происходит разрыв связи в положении 1—2 и из глюкозы и маннозы образуется арабиноза (VIII), а из галактозы — ликсоза (IX). Из гекситов под действием I получены

также пентозы: из маннита — VIII, из сорбита — VIII и ксилоза, из дульцита — IX, что связано с разрывом связи между углеродными атомами, соединенными с первичной и соседней вторичной спиртовой группой. Однако авторы согласны с выводами Шварца (РЖХим, 1957, 51342), что первый разрыв происходит между соседними гидроксилами, находящимися в *транс*-положении друг к другу, что приводит к образованию с I пятичленного цикла, которое предшествует разрыву связей между углеродами. Первоначальное действие I на D-маннит происходит между 3 и 4 углеродными атомами, на D-сорбит между 2 и 3, 3 и 4 (обнаружено небольшое кол-во тетрозы), на D-дульцит между 2 и 3 и 4 и 5 с образованием заметного кол-ва V. За этой первой стадией р-ции следует дальнейшее окисление образовавшихся альдегидных соединений.

Л. Михайлова

67601. D-апиоза. Горин, Перлин (D-apiose. Gorin P. A. J., Perlin A. S.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 3, 480—485 (англ.)

Установлено, что природной апиозе (I) отвечает строение D-изомера с открытой цепью. Циангидриновым синтезом из 3-бензил-D-фруктозы получена смесь 3-бензил-2-С-оксиметил-D-глюконо и D-манноно-γ-лактонов, последний закристаллизован, т. пл. 150,5—152°, $[\alpha]^{27}D$ +45,5° (*c* 1,2; сп.). Смесь лактонов восстановили $NaBH_4$ в 3-бензил-2-С-(оксиметил)-D-арабогексит (II), строение которого доказано превращением путем каталитич. гидрирования с последующим ацетилированием в известный гептаацетил-2-С-оксиметил-D-арабогексит. Окислением II с последующими гидрогенолизом и гидролизом получена 3-С-оксиметил-D-глицеротетроза, идентичная I.

Е. Алексеева

67602. Исследования строения тетраголозида лихнозы. Викстрём, Куртуа, Дизе, Аршамбо (Recherches sur la structure du tétraholoside: lychnose. Wickström Alf, Courtois Jean-Emile, Dizet Paul le, Archambault André), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 10, 1624—1626 (франц.)

Лихноза (I) — тетраголозид (тетрасахарид, тетраоза) корней *Lychnis dioïca* L. (РЖХимБх, 1957, 9696), является α-D-галактопиранозил-1 → 6-α-D-глюкопиранозил-1 → 2-β-фруктофуранозил-1 → 1-α-D-галактопиранозидом. Ф-ла подтверждается следующими данными: 1) полный гидролиз приводит к 2 молям галактозы, 1 молю глюкозы и 1 молю фруктозы; 2) при обработке α-глюкозидазой I дает сахарозу; 3) окисление $NaJO_4$ свидетельствует о наличии α-гликольной группировки в фруктозе; 4) I гидролизуется 4 н. H_2SO_4 (37°, 48 час.) до мелибиозы и галактозидофруктозы, $[\alpha]^{20}D$ +58,9° (вода), отличающейся по R_f и действию $NaJO_4$ от плантеобиозы (α-галактозидо-1 → 6-фруктозы); 5) продукт исчерпывающего метилирования I при гидролизе 1 н. H_2SO_4 (100°, 6 час.) образует разделяемую на бумаге (бзл.-сп.-вода, 170 : 50 : 15) смесь сахаров; а) 2,3,4-триметил-D-глюкоза (II), $[\alpha]^{20}D$ +63,5° (вода), анилид, т. пл. 140°; б) 3,4,6-триметил-D-фруктоза (немного меньше 1 моля), $[\alpha]^{20}D$ +25° (вода), отличается на хроматограмме от 1,3,4-триметил-D-фруктозы; в) 2,3,4,6-тетраметил-D-галактоза (III), анилид, т. пл. 193—194°, $[\alpha]^{20}D$ −76° → 42° (8 дней, ацетон); мол. отношение III : II = 1,87 : 1,98. I сопровождается небольшим кол-вом неизвестного изомера, быстрее движущегося на хроматограмме; эта примесь, вероятно, дает после метилирования и гидролиза незначительное кол-во триметил-D-фруктозы (IV), восстанавливающей около 1 моля HJO_4; скорость движения IV равна скорости 1,4,6-триметил-D-фруктозы.

В. Зеленкова

67603. Химия аминосахаров. Бер (Chemie der Aminozucker. Baer Hans Helmut), Fortschr. chem. Forsch., 1958, 3, № 4, 822—910 (нем.)

Обзор. Библ. 279 назв.

Л. А.

67604. Синтез 1,5-диальдегидов, в частности биснорiридодиаля. Кавилл, Форд, Хинтербергер, Соломон (Synthesis of 1 : 5-dials including bisnoriridodial. Cavill G. W. K., Ford D. L., Hinterberger H., Miss, Solomon D. H.), Chemistry and Industry, 1958, № 10, 292 (англ.)

Описано два новых способа синтеза 1,5-диальдегидов (I). По первому способу исходят из замещ. циклогексанона, который окисляют посредством $(CH_3COO)_4Pb$ до соответствующего 2,6-диацетоксициклогексанона (II). Восстановление II с $LiAlH_4$ приводит к триолу, переходящему в I под действием $(CH_3COO)_4Pb$. По второму способу замещ. 2-ацетоксициклопентанон восстанавливают до замещ. циклопентандиола-1,2, который при окислении дает соответствующий I. Окислением 3,3,5-триметилциклогексанона-1 с $(CH_3COO)_4Pb$ получают 2,6-диацетокси-3,3,5-триметилциклогексанон-1, превращающийся при восстановлении с $LiAlH_4$ в 3,3,5-триметилциклогексантриол-1,2,6 (III). Окисление III с $(CH_3COO)_4Pb$ приводит к 2,2,4-триметилпентандиалю-2,3; *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 270°. *Цис*-бицикло-[3,3,0]-октанон-2 превращают через 1-ацетоксипроизводное в *цис*-бицикло-[3,3,0]-октандиол-1,2, образующий при окислении масло (IV), свойства которого соответствуют иридодиалю (2-формальциклопентил)-ацетальдегиду (см. РЖХим, 1957, 41229). *Бис*-2,4-динитрофенилгидразон IV имеет т. пл. 216—217°. При восстановлении II Na и спиртом образуются замещ. циклогександионы-1,2, переходящие при окислении в 1,6-диальдегиды.

Л. Бергельсон

67605. Японская мята. X. Стереоизомеры ментола. Ито (Ito Masaaki), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 1, 172—175 (японск.)

При хроматографировании на бумаге (р-ритель 15%-ный р-р этилацетата в гексане, проявление при помощи ванилина-конц. H_2SO_4) изомерные γ-ментолы (I) характеризуются разными R_f (даны в-во, R_f): (±)-I (*цис-транс*), 0,51, (±)-*нео*-I (*транс-цис*), 0,68, (±)-*изо*-I (*транс-транс*), 0,36, (±)-*нео-изо*-I (*цис-цис*), 0,77. В связи с этим хроматографич. метод использован для изучения смесей изомерных I, образующихся при гидрировании тимола в присутствии Ni-катализатора W_7 в различных условиях. В отсутствие р-рителя при 55—65° и давлении 115 *ат* или в диоксане при 100° и давлении 900 *ат* образуется смесь γ-I и γ-*нео*-I, в тетрагидрофуриловом спирте при 190° и 97 *ат* получена смесь γ-I, γ-*нео*-I и γ-*изо*-I. Предыдущее сообщение см. РЖХимБх, 1957, 17310.

Л. Яновская

67606. К изучению гомологических спиртов терпенового и сесквитерпенового рядов. Сообщение IX. Синтез 1,1-диметил-2-(γ-оксипропил)-3-метиленциклогексана и 1,1,3-триметил-2-(γ-оксипропил)-циклогексена-3. Олофф, Шаде (Zur Kennthis homologer Alkohole der Terpen- und Sesquiterpen-Reihe. IX. Mitt. Synthese von 1,1-Dimethyl-2(γ-hydroxypropyl)-3-methylen-cyclohexan und 1,1,3-Trimethyl-2-(γ-hydroxypropyl)-cyclohexen-(3). Ohloff G., Schade G.), Angew. Chem., 1957, 70, № 1, 24 (нем.)

Конденсацией геранилбромида (I) с Na-малоновым эфиром синтезирован диэтиловый эфир геранилмалоновой к-ты, т. кип. 163—166°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4614, d_4^{20} 0,9685, переходящий при омылении и декарбоксилировании в 5,9-диметилдекадиен-4,8-овую-1 к-ту (II), выход 70%, считая на I, т. кип. 163°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,474, d_4^{20} 0,9403. При действии смеси $HCOOH$-H_2SO_4 (20 : 1) (60°, 1 час) II дает лактон β-(2,2,6-триметил-2-оксициклогексил)-пропионовой к-ты (III), выход 95%, т. кип. 131°/2 *мм*, т. пл. 48—50°, $n^{20}D$ 1,487, d_4^{20} 1,034. При проведении циклизации при 0° (2 дня) выход III

составляет всего лишь 25%. III восстанавливается с $LiAlH_4$ до 1,1,3-триметил-2-(γ-оксипропил)-циклогексанола-3, т. пл. 72—74°, в котором ацетилируется лишь первичная ОН-группа с образованием моноацетата (IV), т. кип. 105°/0,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4793, d_4^{20} 0,9703. Дегидратация IV с $KHSO_4$ или PCl в C_5H_5N приводит с почти колич. выходом к смеси (V), ацетатов 1,1-диметил-2-(γ-оксипропил)-3-метиленциклогексана (VI — спирт) и 1,1,3-триметил-2-(γ-оксипропил)-циклогексена (VII — спирт), т. кип. 96°/0,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,473, d_4^{20} 0,952, содержащей, судя по ИК-спектру, ~50% ацетата VI. Омылением V получают смесь VI и VII, т. кип. 121—125°/3,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,490, d_4^{20} 1,931. Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 18065. Л. Бергельсон

67607. Вещества с запахом фиалки. Сообщение 59. 1,1,2-триметил-2-(3-кетобутен-1-ил)-циклогексен-3, изомер α-ионона. Десле, Шинц (Produits à odeur de violette. 59e commun. Triméthyl-1,1,2-(butène-2[1]-one-2[3])-yl-2-cyclohexène-3, und isomère de l'α-ionone. Daesslé Cl., Schinz H.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 7, 2270—2277 (франц.; рез. англ.)

Описан синтез 1,1,2-триметил-2-(3-кетобутен-1-ил)-циклогексена-3 (I) из окиси мезитила (II). Конденсацией II с метилмалоновым эфиром (III) получают 1,1,2-триметил-2-карбэтоксициклогександион-3,5 (IV), превращающийся при действии PCl_3 в 1,1,2-триметил-2-карбэтокси-5-хлорциклогексен-4-он-3 (V). Каталитич. гидрирование V приводит к 1,1,2-триметил-2-карбэтоксициклогексанону-3 (VI), который восстанавливается далее до этилового эфира (VII), 1,1,2-триметил-3-оксициклогексанкарбоновой-2 к-ты (VIIa), полученной ранее циклизацией 2,7-диметилоктадиен-2,6-овой к-ты (РЖХим, 1954, 39435). Дегидратацией VII синтезирован этиловый эфир (VIII) 1,1,2-триметилциклогексен-3-карбоновой-2 к-ты (VIIIa), образующий при восстановлении с $LiAlH_4$ и последующем окислении по Оппенауэру 1,1,2-триметил-2-формилциклогексен-3 (IX). Конденсация IX с ацетоном приводит к I, обладающему запахом фиалок, несколько отличающимся от запаха α-ионона и α-ирона. К р-ру 37 *г* Na в 620 *мл* спирта добавляют 160 *г* II, 280 *г* III и кипятят смесь 48 час., отгоняют 450 *мл* спирта, добавляют 400 *мл* ледяной воды и экстрагируют эфиром. Водн. слой подкисляют, извлекают эфиром IV, выход 76%, т. пл. 90—92° (из эф.-петр. эф.). К р-ру 280 *г* IV в 630 *г* $CHCl_3$ добавляют 65 *г* PCl_3, кипятят 3 часа, отгоняют 450 *г* $CHCl_3$, добавляют воду, эфиром извлекают V, выход 65%, т. кип. 97—99°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4923, d_4^{20} 1,1413. 95 *г* V гидрируют с 4%-ным Pd/$CaCO_3$ в 200 *мл* спирта и 30 *г* пиридина (12 дней) до VI, выход 80%, т. кип. 118°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4645, d_4^{20} 1,0288. Гидрированием 30 *г* VI со скелетным Ni (30 *г*) в спирте (15 дней) получают VII, выход 38 *г*, т. кип. 126°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4740, d_4^{20} 1,0318; *n*-нитробензоат, т. пл. 84°. VII получают также гидрированием VI с PtO_2 в лед. CH_3COOH и восстановлением VI $NaBH_4$ в спирте (выход 70%). Омылением VII (NaOH в спирте, 6 час. при 160° в запаянной ампуле) получают VIIa, т. пл. 214°. К р-ру 6 *г* $SOCl_2$ и 14 *г* пиридина в 6 *мл* $CHCl_3$ добавляют 10 *г* VII в 12 *мл* $CHCl_3$, выдерживают при 20°, отгоняют $CHCl_3$ и нагревают остаток 20 мин. при 120°. После разбавления водой и экстракции эфиром выделяют VIII, выход 25%, т. кип. 101—104°/11 *мм*, $n^{22}D$ 1,4642, d_4^{22} 0,9491. К 14,5 *г* PBr_3 в 15 *мл* петр. эфира добавляют при 0° р-р 26 *г* VII в 24 *г* пиридина и 20 *мл* петр. эфира, кипятят 1 час и выделяют VIII с выходом 50%. Омылением VIII (кипячение 3 часа с 10%-ным р-ром KOH в спирте) получают VIIIa, т. кип. 170°/11 *мм*, т. пл. 150°. 12 *г* VIII восстанавливают с $LiAlH_4$ (2,2 *г*) в эфире (кипячение 3 часа) до 1,1,2-триметил-2-оксиметилциклогексена-3 (X), выход 75%, т. кип. 120—122°/40 *мм*, т. пл. 115°; аллофанат, т. пл. 144—145° (из CH_3OH). 4 *г* X и 1,85 *г* изопропилата Al нагревают 45 мин. при 70—100°/15 *мм*, отгоняют остатки *изо*-C_3H_7OH при 140°, добавляют сразу 6 *г* анисового альдегида и отгоняют IX, выход 50%, т. кип. 95—100°/20 *мм*, т. пл. 85°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 127°. 70 *мг* NaH растворяют в 15 *мл* ацетона, добавляют 3,5 *г* IX, выдерживают 18 час. в атмосфере N_2, ацетон отгоняют, экстракцией эфиром и разгонкой выделяют 1 *г* IX, 1,4 *г* изофорона и продукт конденсации, из которого обработкой реактивом Р выделяют I, т. кип. 82—83°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5004, d_4^{25} 0,9424; фенилсемикарбазон I, т. пл. 168—169°; 2,4-динитрофенилгидразон I, т. пл. 174—175°. Часть 58, РЖХим, 1956, 924. Л. Бергельсон

67608. Реакция альдегидов с 4-метилпентен-4-олом-2 и α-терпинеолом. Хадсон, Шмерлейб (The reaction of aldehydes with 4-methyl-4-penten-2-ol and α-terpineol. Hudson B. J. F., Schmerlaib G.), Tetrahedron, 1957, 1, № 4, 284—288 (англ.)

Конденсация 4-метилпентен-4-ола-2 (I) с альдегидами в присутствии H_2SO_4 приводит к тетрагидропиранам $CH_3C(OH)CH_2CH(R)OCH(CH_3)CH_2$ (II), переходящими при дегидратации в дигидропираны $CH_3C{=}{=}CHCH(R)OCH(CH_3)CH_2$ (III). Аналогичная конденсация C_6H_5CHO (IV) с α-терпинеолом (V) приводит к циклич. эфиру (VI), оказавшемуся идентичным

CH₃ — CH—C₆H₅ — O — C(CH₃)₂ или CH₂= — CH—C₆H₅ — O — C(CH₃)₂ VI

продукту, полученному ранее конденсацией IV с *dl*-лимоненом (РЖХим, 1956, 19352). 1770 *г* 4-метилпентандиола-2,4 (VII) кипятят с 0,9 *г* $CuSO_4$ до понижения т-ры кипения до 80°; разгонкой выделяют I, выход 834 *г*, т. кип. 72°/100 *мм*, и 95 *г* непрореагировавшего VII. Смесь альдегида и I в 60—75%-ной H_2SO_4 выдерживают 36—48 час. при 30°, экстрагируют C_6H_6, от продукта отгоняют непрореагировавший I, к остатку (A) добавляют 0,5—1% $KHSO_4$ и перегонкой при 0,1—1 *мм* выделяют следующие III (указаны исходный альдегид, R, т. кип. в °С/*мм*): C_6H_5CHO, C_6H_5, 78,5/0,7; *n*-$CH_3OC_6H_4CHO$, *n*-$CH_3OC_6H_4$, 98/0,05; $C_6H_5CH{=}{=}CHCHO$, $C_6H_5CH{=}CH$, 96/0,18; 3,4-$CH_2O_2C_6H_3CHO$, 3,4-$CH_2O_2C_6H_3$, 102/0,15; *н*-$C_6H_{13}CHO$, *н*-C_6H_{13}, 116—117/16,5. Смесь 106 *г* IV, 100 *г* I и 30 *г* амберлита IR-120 перемешивают 120 час. при 60°, фильтруют, фильтрат перегоняют над $KHSO_4$ (2 *г*) и выделяют II (R = C_6H_5) с выходом 67%. При разгонке A в отсутствие $KHSO_4$ получены II (R = C_6H_5), т. кип. 114°/0,7 *мм*, т. пл. 30°, и II (R = *n*-$CH_3OC_6H_4$) в виде двух стереоизомеров с т. кип. 155—160°/2 *мм*, т. пл. 124—125 и 84—85° (судя по анализу содержат примеси III). Гидрированием III со скелетным Ni в спирте получены 2,4-диметил-6-фенилтетрагидропиран, т. кип. 56°/0,1 *мм*, и 2,4-диметил-6-анизилтетрагидропиран, т. кип. 89°/0,1 *мм*. Смесь 154 *г* V и 1 *г* H_2SO_4 добавляют при 20° к 106 *г* IV, нагревают 3 часа при 120° и выделяют VI, выход 110 *г*, т. кип. 117—125°/0,3 *мм*, т. пл. 64—65° (из CH_3OH). Л. Бергельсон

67609. Установление строения окиси терпена — ментофурана, выделенного из эфирного масла перечной мяты. Винхаус, Девейн (Strukturbeweis für das im ätherischen Öl der Pfefferminzblüte aufgefundene Terpenoxyd Menthofuran. Wienhaus Heinrich, Dewein Hermann), Chem. Ber., 1958, 91, № 2, 256—260 (нем.)

Из масла перечной мяты *Mentha piperita* L. ($n^{20}D$

1.46577, d_{20}^{4} 0,934, $[\alpha]D$ +45,6°) после выделения ментона (I) в виде семикарбазона и ментола (II) (свободного и полученного омылением эфиров в виде боратов) получен ментофуран (III), выход 6,2%, т. кип. 89°/11,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,48519, d_{20} 0,963, $[\alpha]^{20}D$ +93,4°. Для получения III (т. кип. 85,5°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4861, d_4^{20} 0,9666, $\alpha^{20}D$ +89,8°) из итальянского мятного масла ($n^{20}D$ 1,4731, d_4^{21} 0,9824, $\alpha^{20}D$ +47,35°) выделяют цинеол обработкой масла резорцином, восстанавливают I Na и отделяют II в виде боратов. При гидрировании III над Pt-чернью в CH_3COOH получен тетрагидроментофуран (IV), т. кип. 204—205°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,46760, d_{20} 0,925, $[\alpha]D$ −15,2°. При окислении III $KMnO_4$ или озонировании выделена β-метиладипиновая к-та. Эти факты, а также получение *п*-ментана (V) (т. кип. 171°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,43770, d_{20} 0,799) по схеме: IV → дихлорид (VI) → *п*-ментадиен-3,8(9) (VII) → V свидетельствуют о том, что III является 3,6-диметил-4,5,6,7-тетрагидрокумароном. Строение III подтверждено синтезом III и IV из изопулегола (VIII). Смесь 10 *г* IV, 15 *г* амальгированного Zn и 30 *мл* HCl кипятят 5 час., перегоняют паром и получают VI, выход 7,1 *г*, т. кип. 150—151°/60 *мм*, $n^{20}D$ 1,4881, d_{20} 1,082. 0,033 моля VI кипятят 2 часа с 9 *г* $C_7H_5NH_2$ и отгоняют с паром VII, выход 4,5 *г*, т. кип. 184—185°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,49199, d_{20} 0,859. 0,1 моля VIII окисляют $K_2Cr_2O_7$ (22 *г*) и H_2SO_4 (30 *г*) при 50° в изопулегон (IX), выход 10,5 *г*. IX бромируют при т-ре −10° и полученный дибромид обрабатывают 96 час. Ag_2O, получают III, выход 2,5 *г*, т. кип. 196°/760 *мм*, т. пл. −17°, $n^{20}D$ 1,48100, d_{20} 0,960. Р-р 154 *г* VIII в лед. CH_3COOH (1 : 1) бромируют (160 *г* Br_2) и получают дибромид VIII, выход 157 *г* (неочищ.), который после обработки 32 часа 2 н. спирт. р-ром KOH (50% избытка) дает дигидро-III, т. кип. 201—202°/70 *мм*, $n^{20}D$ 1,47001, d_{20} 0,932. Последний гидрируют над Pt на кизельгуре и получают IV, т. пл. −61°, $n^{20}D$ 1,46255, d_{20} 0,930, $[\alpha]D$ ±0°. С. Кустова

67610. Окисление Δ^3-карена селенистым ангидридом. Захаревич, Крупович, Боровецкий (Utlenienie Δ^3-karenu bezwodnikiem selenawym. Zacharewicz Witold, Krupowicz Jan, Borowiecki Lucjan), Roczn. chem., 1957, **31**, № 2, 739—740 (польск.; рез. франц.)

При окислении Δ^3-карена селенистым ангидридом в спирте получен непредельный спирт, т. кип. 82—84°/5 *мм*, $[\alpha]^{16}D \sim$ 124,4°, $n^{19}D$ 1,4920. Окислением последнего хромовой к-той в CH_3COOH получен альдегид, т. кип. 86—88°/10 *мм*, $[\alpha]D \sim$ 37,2, $n^{16}D$ 1,5075, d_{16}^{16} 0,9085. B. Szczyciński

67611. Химическое исследование эфирного масла корневища и корня валерианы блестящей. Литвиненко М. Н., Пивненко Г. П., Укр. хим. ж., 1957, 23, № 6, 761—764

Перегонкой с водяным паром корня валерианы блестящей получено эфирное масло, выход 1,5%, $n^{20}D$ 1,479, d_{15}^{15} 0,94, из которого выделена изовалериановая к-та (I), выход 3%, т. кип. 175—177°, d_{15}^{15} 0,942. Разгонкой остатка после выделения I получена смесь терпенов, выход 30%, состоящая из *l*-α-пинена (II) и *l*-камфена (III). Наличие II подтверждено окислением в пиноновую к-ту; семикарбазон, т. пл. 204°; оксим, т. пл. 129°. Присутствие III доказано превращением в изоборнеол, т. пл. 210—212°, или с HCl (газ) в изоборнилхлорид с т. пл. 158—160°. Фракцию масла с т. кип. > 170° омыляют (100°, 8 час.) 0,5 н. спирт. NaOH. Разгонкой продукта р-ции получают фракции: **а** т. кип. 110—140°/5 *мм*, и **б** т. кип. 150—155°/5 *мм*. Из фракции **а** выделяют борнеол, т. пл. 204° (из бзл.); нафтилизоцианат, т. пл. 130—132°; фталевый эфир, т. пл. 163—164°. Из фракции **б** выделяют кадинен в виде нитрозохлорида с т. пл. 94—96° (из хлф.-CH_3OH) и дигидрохлорида с т. пл. 117—118°. В смеси к-т, полученной после омыления эфирного масла, установлено наличие HCOOH, CH_3COOH, масляной к-ты и I, а также наличие сесквитерпенового спирта, $C_6H_{13}ON$, выход 0,01% от веса корня, т. пл. 132°; бензоат, т. пл. 110°; ацетат, т. пл. 130—132°. Г. Сегаль

67612. Конфигурация 4-метилизоборнеола. Тамминен (Über die Konfiguration des 4-Methylisoborneols (Vorläuf. Mitt.). Tamminen Veikko), Suomen kem., 1958, 31, № 1, B144—B146 (нем.)

Восстановлением изоборнеолкарбоновой к-ты (2-оксикамфенкарбоновой-4 к-ты) (I) посредством $LiAlH_4$ получают 4-оксиметилизоборнеол (II), тозилат которого (III) при дальнейшем восстановлении с $LiAlH_4$ переходит в 4-метилизоборнеол (IV). Поскольку ранее было установлено, что II имеет *экзо*-конфигурацию, тем самым доказывается *экзо*-конфигурация и для IV. 0,8 *г* I восстанавливают избытком $LiAlH_4$ (1,4 *г*) в эфире (кипячение 4 часа) до II, выход 0,56 *г*, т. пл. 235—236° (из бзл.-петр. эф.). Смесь 543 *мг* II, 570 *мг* *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ и 4 *мл* пиридина выдерживают 12 час. при охлаждении ледяной водой и затем при 20°. Получают III в виде сиропа, выход 822 *мг*, $n^{20}D$ 1,5347. 640 *мг* III восстанавливают с $LiAlH_4$ (0,5 *г*) в эфире (кипячение 7 час.) перегонкой продукта р-ции с паром выделяют IV, выход 205 *мг*, т. пл. 193—194° (очищен возгонкой). Л. Бергельсон

67613. Политерпены. I. Окисление туйопсена перманганатом. Часть I. Акиёси, Нагахама (Polyterpenes I. Permanganate oxidation of thujopsene. Part I. Akiyoshi Saburo, Nagahama Shizuo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 8, 886—889 (англ.)

На основании изучения продуктов, образующихся при окислении туйопсена (I), авторы приходят к выводу, что предложенная ранее ф-ла I (Kawamura J., Bull. Govt. Forest Expt. Station, 1930, 30, 59) была неверна. При окислении I $KMnO_4$ в ацетоне выделены кетокислота $C_{15}H_{24}O_3$ (II), оксилактон $C_{15}H_{22}O_4$ (III), оксикетокислота $C_{15}H_{22}O_4$ (IV), оксикислота $C_{12}H_{14}O_?$ (V), непредельный кетон $C_{14}H_{20}O$ (VI) и продукт изомеризации I (VII). Окисление II с NaOBr приводит к дикарбоновой к-те $C_{14}H_{22}O_4$ (VIII), образующей ангидрид (IX), ИК-спектр которого соответствует спектру глутарового ангидрида. Отсюда следует, что в I двойная связь находится (в противоречии с данными Кавамура, см. ссылку выше) не в 6-членном, а в 5-членном кольце. К смеси 100 *г* I и 400 *мл* ацетона добавляют порциями 120 *г* $KMnO_4$ (⩽30°, 70 час.), фильтруют, упаривают, подкисляют, экстрагируют C_6H_6, экстракт обрабатывают последовательно 7%-ным р-ром $NaHCO_3$ (экстракт А) и 10%-ным NaOH (экстракт Б) и сушат (экстракт В). Из экстракта А после подкисления и кристаллизации из C_6H_6 выделяют II, выход 4,4 *г*, т. пл. 164—165°; семикарбазон II, т. пл. 219° (разл.); 2,4-динитрофенилгидразон II, т. пл. 187—189°. Из маточных р-ров получают III, выход 0,2 *г*, т. пл. 122,5—123,5°. При подкислении экстракта Б в присутствии C_6H_6 выпадает IV, выход 0,7 *г*, т. пл. 193° (разл.), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 250—252° (разл.). Из экстракта В фракционированной кристаллизацией выделяют II и V, выход 0,3 *г*, т. пл. 152,5—153,5°. Нейтр. остаток (60 *г*) разгонкой разделяют на непрореагировавший I (∼30 *г*), VII, выход ∼10 *г*, $n^{20}D$ 1,5111, d_4^{25} 0,9297, и высококипящую фракцию (9 *г*), которую хроматографируют на Al_2O_3. Бензолом вымывают VI; семикарбазон, т. пл. 239° (разл.). 2 *г* II

в 10 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, добавляют при охлаждении к р-ру, приготовленному из 8 *г* NaOH, 125 *мл* воды и 3,5 *мл* Br. Смесь выдерживают 1 час, после подкисления (HCl) выпадает VIII, выход 73%, т. пл. 209—210,5° (из водн. сп.). 75 *мг* VIII и 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 3 часа, $(CH_3CO)_2O$ отгоняют в вакууме и выделяют IX, т. пл. 109—110° (из $(CH_3CO)_2O$). Смесь 494 *мг* VIII, 20 *мл* CH_3OH и 8 капель конц. H_2SO_4 кипятят 5 час., выливают в ледяную воду, экстрагируют эфиром, экстракт промывают 7%-ным р-ром $NaHCO_3$ (экстракт Г). Из эфирного экстракта выделяют диметиловый эфир VIII, выход 70 *мг*, т. пл. 71—73°. Из экстракта Г после подкисления (HCl) получают монометиловый эфир VIII (VIIIa), выход 0,3 *г*, т. пл. 59—60° (из водн. CH_3OH). Образование VIIIa показывает, что одна из COOH-групп VIII связана с третичным C-атомом. 810 *г* II добавляют к 10 *мл* конц. HBr, оставляют на 12 час., выливают на лед и выделяют кетолактон $C_{15}H_{24}O_3$ (X), выход 0,3 *г*, т. пл. 55—56° (из эф.-петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 162°; семикарбазон, т. пл. 205° (разл.). Смесь 0,1 *г* II, 3 *мл* CH_3OH и 3 капли конц. H_2SO_4 кипятят 1 час, выливают в воду, эфиром извлекают X, выход 75 *мг*. При нагревании (210°, 2 мин.) IV (210 *мг*) дегидратируется в кетокислоту $C_{15}H_{20}O_3$, выход 130 *мг*, т. пл. 206—207° (из бзл.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 251—253°. Приведены кривые ИК- и УФ-спектров I и VII и данные об ИК-спектрах VI, VIIIa, X. Л. Бергельсон

67614. **Синтезы в ряду терпенов. V. Синтез *d,l*-1,1,6α,10β-тетраметил - транс-декалол-2β-она-5 — рацемата продукта расщепления α-амирина.** Зондхеймер, Элад (Syntheses in the terpene series. V. A synthesis of DL-1,1,6α,10β-tetramethyl-*trans*-decal-2β-ol-5-one, the racemate of a degradation product of α-amyrin. Sondheimer Franz, Elad Dov), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 8, 1967—1971 (англ.)

Описано получение 1,1,10β-триметил-*транс*-декалол-2β-она-5 (I), исходя из 1,1,10β-триметил-Δ^8-окталол-5β-она-2 (II). I превращен далее в 1,1,6α,10β-тетраметил-*транс*-декалол-2β-он-5 (III), который является рацематом оптически активного продукта расщепления амирина и урсолевой к-ты (РЖХим, 1956, 3974). При взаимодействии бензоата III (IV) с ацетилидом Na в жидком NH_3 получен 2-бензоат 1,1,6α,10β-тетраметил-5α-этинил-*транс*-декалиндиола-2β,5β (V) — исходное в-во для синтеза тритерпенов. 370 *мг* бензоата II (VI) (см. РЖХим, 1958, 50476) кипятят 2 часа с 450 *мг* $LiAlH_4$ в 30 *мл* эфира и получают 1,1,10β-триметил-Δ^8-окталиндиол-2β,5β (VII), выход 84%, т. пл. 184—186° (из петр. эф.-бзл.). VI (15 *г*) омыляют кипячением 2 часа с 20 *г* KOH в 300 *мл* спирта в II, выход 100%, т. пл. 91—93° (из петр. эф.-бзл.). II (9,4 *г*) гидрируют при 24° в спирте в присутствии 2,5 *г* 10%-ного Pd/C, продукт р-ции обрабатывают холодным петр. эфиром, отфильтровывают VII (выход 5%) и из фильтрата выделяют 1,1,10β-триметил-*транс*-декалол-5β-он-2 (VIII), очищенный перегонкой в вакууме, выход 93%, т. кип. 135—140° (т-ра бани)/0,3 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 184—186° (из CH_3OH). К р-ру 8 *г* VIII в 35 *мл* дигидропирана и 120 *мл* $CHCl_3$ прибавляют без охлаждения 1 *мл* $POCl_3$, смесь выдерживают 1,5 часа при ~20°, выливают в р-р $NaHCO_3$ и извлечением эфиром выделяют тетрагидропираниловый эфир VIII (IX), выход 15,1 *г*. Р-р 14,5 *г* неочищ. IX в 200 *мл* абс. эфира прибавляют к р-ру 12 *г* $LiAlH_4$ в 400 *мл* эфира с такой скоростью, чтобы поддерживалось самопроизвольное кипение; смесь кипятят еще 2 часа и выделяют 5-тетрагидропираниловый эфир 1,1,10β-триметил-*транс*-декалиндиол-2β,5β (X), очищенный хроматографией на 700 *г* Al_2O_3 (вымывание C_6H_6-эфиром, 1 : 1) и перегонкой в вакууме, выход 88%, т. кип. 180—185° (т-ра бани)/0,3 *мм*. X (9 *г*) обработкой 25 *мл* C_6H_5COCl в 80 *мл* C_5H_5N (20°, 12 час.) переводят в 2-бензоат, т. пл. 88—92° (из пентана), который при действии 2 *мл* конц. HCl в 100 *мл* CH_3OH (20°, 1,5 часа) дает 2-бензоат 1,1,10β-триметил-*транс*-декалиндиол-2β,5β (XI), выход 95% (на X), т. пл. 153,5—155° (из пентана). К р-ру 8,2 *г* XI в 100 *мл* CH_3COOH прибавляют, поддерживая т-ру ниже 30°, р-р 9 *г* CrO_3 в 20 *мл* воды и 100 *мл* CH_3COOH, смесь оставляют на 12 час. и выделяют бензоат I (XII), выход 77%, т. пл. 92—93,5° (из пентана); полиморфная форма XII, т. пл. 129—131° (из пентана). XII (300 *мг*) при кипячении 2 часа с 500 *мг* KOH в 7 *мл* спирта омыляется в I, выход 198 *мг*, т. пл. 73—75° (из пентана); ацетат, т. пл. 96—97° (из петр. эф.). 550 *мг* XII размешивают 24 часа в атмосфере N_2 с 0,7 *мл* $(COOC_2H_5)_2$ и 200 *мг* NaH в 10 *мл* C_6H_6; продукт р-ции кипятят 20 час. с 2 *мл* CH_3J и 500 *мг* K_2CO_3 в 6 *мл* ацетона и получают бензоат I, 1,6,10β-тетраметил-6-этоксиоксалил-*транс*-декалол-2β-она-5 (XIII), выход 88%, т. пл. 198—200° (из ацетона-гексана). XIII (570 *мг*) при кипячении 15 час. в атмосфере N_2 с р-ром C_2H_5ONa (из 180 *мг* Na и 15 *мл* спирта) превращается в III, очищенный хроматографией на 15 *г* Al_2O_3 (вымывание эфиром), выход 66%, т. пл. 114,5—115° (из пентана); ацетат, т. пл. 99,5—100,5° (из пентана); IV, т. пл. 107—108° (из пентана). Р-р 86 *мг* IV в 10 *мл* абс. эфира прибавляют к р-ру ацетилида Na в жидком NH_3 (из 500 *мг* Na, 30 *мл* жидкого NH_3 и очищ. CH≡CH); смесь размешивают 4 часа при охлаждении твердой CO_2, добавляют 3 *г* NH_4Cl и испаряют NH_3; выделенный из остатка извлечением эфиром продукт р-ции хроматографируют на 5 *г* Al_2O_3 и смесью эфира и C_6H_6 (1 : 1) вымывают V, выход 92%, т. пл. 229—231° (из петр. эф.). Для всех в-в, кроме IV, приведены данные ИК-спектров. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 39753. В. Коптюг

67615. **Синтетические исследования в ряду сантонина.** Махаджан, Датт, Датта (Synthetic studies in the santonin series. Mahajan J. R., Dutt P., Dutta P. C.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 5069—5073 (англ.)

Синтезированы стереоизомерные дигидросантонины. Декарбоксилированием полуэфира α-(Δ^8-октагидро-8,10-диметил-7-кетонафтил-2)-метилмалоновой к-ты (I) получен этиловый эфир α-(Δ^8-октагидро-8,10-диметил-7-кетонафтил)-пропионовой к-ты (II), который ранее описанным методом (РЖХим, 1957, 63615) превращают в смесь дигидросантонинов C (III) и D (IV). $\Delta^{1(9)}$-Октагидро-1,10-диметил-2-кетонафталин (V) превращают в енолацетат, который окисляют мононадфталевой к-той (VI) в окись, образующую при гидролизе Δ^8-октагидро-8,10-диметил-1-окси-7-кетонафталин (VII). Дегидрированием VII получают $\Delta^{1(9),7}$-гексагидро-1,10-диметил-2-кетонафталин (VIII), переходящий при окислении посредством $C_6H_5CO_3H$ и последующем действии этилового эфира метилмалоновой к-ты (IX) в смесь этилового эфира α-(Δ^8-октагидро-1-окси-8,10-диметил-7-кетонафтил-2)-пропионовой к-ты (X) и этилового эфира α-(Δ^8-октагидро-1-окси-8,10-диметил-7-кетонафтил-2)-метилмалоновой к-ты (XI). При действии минер. к-т X дает не ожидаемые дигидросантонин A и B, а переходит в VIII. Дигидропроизводное X (XII) также не удалось лактонизовать. X не дает кеталей с $HC(CO_2C_2H_5)_3$ или $(CH_2OH)_2$. При нагревании с *трет*-C_4H_9OK X переходит в изомер, в котором сохраняется система α,β-непредельного кетона. 1-оксигруппа в X и его енолацетате инертна и не окисляется при действии MnO_2, N-бромсукцинимида или CrO_3 в пиридине. Нагреванием 135 *г* I (190—195°, 1 час) получают 88 *г* II, т. кип. 165—170°/0,6 *мм*, который кипячением с 350 *мл* CH_3COCl и 350 *мл* $(CH_3CO)_2O$

(3 часа) переводят в енолацетат, выход 95 *г*. Обработкой последнего посредством **VI** в эфирном р-ре на холоду получают 91 *г* неочищ. окиси, часть (30 *г*) которой гидролизуют кипячением с K_2CO_3 в водн. CH_3OH. Фракционированной кристаллизацией продукта р-ции (6 *г*) выделяют **IV**, выход 3 *г*, т. пл. 136—137° (из этилацетата и CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 250—251° (из хлф.-этилацетата), и **III**, выход 0,5 *г*, т. пл. 125° (из CH_3OH); ДНФГ, т. пл. 236—237° (из хлф.-этилацетата). Монобромпроизводное **III** (т. пл. 144°) при обработке коллидином переходит в сантонин С, т. пл. 178—179° (из CH_3OH). 2 *г* **IV** гидрируют с $Pd/SrCO_3$ в ацетоне (40 мин.), продукт растворяют в эфире, р-ром Na_2CO_3 извлекают α-(декагидро-8,10-диметил-7-кетонафтил-2)-пропионовую к-ту, т. пл. 120—121° (из этилацетата-петр. эф.). Из нейтр. продуктов р-ции выделяют неидентифицированное в-во с т. пл. 161—163° (возможно стереоизомер тетрагидросантонина). Смесь 30 *г* **V**, 120 *мл* CH_3COCl и 120 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 6 час. в атмосфере N_2. Полученный енолацетат **V** (выход 32,3 *г*, т. кип. 120—125°/2 *мм*) окисляют (24 часа) 0,63 н. р-ром **VI** в эфире, продукт кипятят 30 мин. с 20 *г* K_2CO_3 в 180 *мл* воды и 900 *мл* CH_3OH и выделяют **VII**, выход 18 *г*, т. кип. 140—145°/3 *мм*; ДНФГ, т. пл. 214—215°. 25 *г* **VII** и 4 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ кипятят в C_6H_6 с отделением воды, получают **VIII**, выход 16 *г*, т. кип. 120—125°/3 *мм*; ДНФГ, т. пл. 215—216°. Окислением 10 *г* **VIII** посредством $C_6H_5CO_3H$ в $CHCl_3$ (20°, 12 час.) получают окись (**XIII**) с т. кип. 120—124°/1 *мм*. К р-ру 4,9 *г* Na в 100 *мл* спирта добавляют 90 *г* **IX** и затем 34 *г* **XIII**, выдерживают 12 час. при 20° и разгонкой выделяют **X**, выход 16 *г* (неочищ.), т. кип. 168—172°/0,1 *мм*; ДНФГ, т. пл. 127° (из этилацетата), и **XI**, выход 10 *г* (неочищ.), т. кип. 200—205°/0,5 *мм*. Аналогично, но с применением *трет*-C_4H_9ONa в *трет*-C_4H_9OH (кипячение 4 часа в атмосфере N_2) из 50 *г* **XIII** получают 6,5 *г* **X** и 6,5 *г* фракции с т. кип. 140—145°/0,1 *мм*. 0,82 *г* **X** восстанавливают $NaBH_4$ (110 *мг*) в CH_3OH, полученный оксиэфир (0,8 *г*) гидролизуют кипячением 4 часа с KOH (0,64 *г*) в 6 *мл* CH_3OH и кислый продукт р-ции (0,6 *г*) дегидрируют с 3 *г* Se (300—350°, 40 час., в запаянной ампуле), получают 7-этил-1-метилнафталин; пикрат, т. пл. 95° (из CH_3OH). 1 *г* **X** кипятят 8 час. в атмосфере N_2 с р-ром 1 *г* K в 50 *мл* *трет*-C_4H_9OH, продукт р-ции кипятят 3 часа с р-ром 2 *г* KOH в 20 *мл* CH_3OH и 5 *мл* воды и этерифицируют CH_2N_2, получают метиловый эфир (**XIV**) с т. кип. 180°/1 *мм*; ДНФГ **XIV**, т. пл. 190—191° (из бзл.-этилацетата). 2 *г* **X** гидрируют с PtO_2 в CH_3COOH до **XII**, т. кип. 170—175°/0,2 *мм*; ДНФГ плавится растянуто. Кипячением 0,5 *г* **X** с 2 *мл* CH_3COCl и 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в атмосфере N_2 (1,5 часа) получают этиловый эфир α-(7-ацетокси-1-окси-8,10-диметил-$\Delta^{6,8}$-гексагидронафтил-2)-пропионовой к-ты, т. кип. 180°/0,5 *мм*. Приведены данные об УФ-спектрах **VII**, **VIII**, **X**, **XIII**, **XIV**, енолацетата **VI** и ДНФГ **XIV**.

Л. Бергельсон

67616. Перегруппировки и окисление трициклических дитерпенов. Уэнкерт, Джэксон (Rearrangements and oxidations of tricarbocyclic diterpenes. Wenkert Ernest, Jackson Bill G.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 211—217 (англ.)

При обработке нитрила (**I**) дегидроабиетиновой к-ты (**II**) $AlCl_3$ образуется энантиомер нитрила (**III**) 5-изодезоксиподокарповой к-ты (**IV**). Окисление **III** посредством CrO_3 приводит к энантиомерам нитрила 6,7-дикето-5-изодезоксиподокарповой к-ты (**V**) и нитрила 7-кето-5-изодезоксиподокарповой к-ты (**VI**). В тех же условиях **I** дает нитрил 7-кетодегидроабиетиновой к-ты (**VII**), метиловый эфир **II** переходит в метиловый эфир 7-кетодегидроабиетиновой к-ты (**VIII**), метиловый эфир (**IX**) дезоксиподокарповой к-ты (**IXa**) — в метиловый эфир (**X**) 7-кетодезоксиподокарповой к-ты (**Xa**), а *транс*-(**XI**) и *цис*-3,4,4a,9,10,10a-гексагидро-4a-метил-2-(1H)-фенантрон (**XII**) дают соответственно *транс*-(**XIII**) и *цис*-1,3,4,4a,10,10a-гексагидро-4a-метилфенантрендион (**XIV**). При каталитич. гидрировании

III, V; XVI, XVII

III R = H_2, **V** R = O; **XVI** R = CH_3COO, **XVII** R = H

енолацетата **V** (**XV**) образуется энантиомер нитрила 6α-ацетоксидезоксиподокарповой к-ты (**XVI**), переходящий при пиролизе и последующем гидрировании в энантиомер нитрила дезоксиподокарповой к-ты (**XVII**). Обсуждаются механизм окисления дитерпеновых кетонов посредством CrO_3 и гипотезы о биогенетич. связи фенольных дитерпенов растений семейства *Podocarpaceae*. Смесь 5 *г* **I**, 12,5 *г* $AlCl_3$ и 50 *мл* C_6H_6 кипятят 6 час., разлагают льдом и конц. HCl, извлекают эфиром **III**, выход 39%, т. пл. 107—108° (из петр. эф.), $[\alpha]D$ +16,5°. Смесь 1 *г* **III**, 5 *г* KOH, 25 *мл* $(CH_2OH)_2$ и 3 *мл* воды нагревают 21 день при 160°, выливают в воду, экстрагируют $CHCl_3$, из водн. р-ра после подкисления выделяют **IV**, выход 87%, т. пл. 159—160° (из петр. эф.), $[\alpha]D$ +8,2°; метиловый эфир (CH_2N_2, эфир, 2 часа), т. пл. 90—90,5° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]D$ +19,4°. 5 *г* **III** окисляют CrO_3 в 80%-ной CH_3COOH (20°, 15—18 час.), разбавляют насыщ. р-ром NaCl, экстрагируют $CHCl_3$, экстракт для удаления к-т промывают 5%-ным р-ром Na_2CO_3 и выделяют **V**, выход 1,36 *г*, т. пл. 125—164° (?) (из петр. эф.-бзл.), $[\alpha]D$ −267° (хлф.); хиноксалиновое производное, т. пл. 196—197°, $[\alpha]D$ −206°. Из маточных р-ров хроматографированием на Al_2O_3 выделяют 1,1 *г* **III** (вымывают петр. эф.) и 1,38 *г* **VI** (вымывают петр. эф.-эф., 3 : 1), т. пл. 156—157° (из петр. эф.), $[\alpha]D$ −107°. При нагревании или возгонке **V** переходит в некристаллич. изомер; хиноксалиновое производное, т. пл. 157—159°, $[\alpha]D$ −357°. В условиях окисления **III** 0,2 *г* **I** дают некристаллич. **VII** (выделяют хроматографированием на Al_2O_3, вымывают смесью петр. эф.-эф., 10 : 1), выход 85 *мг*, $[\alpha]D$ +149°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 157—159°. Аналогично 0,2 *г* метилового эфира **II** дают **VIII** (хроматографируют на Al_2O_3, вымывают смесью петр. эф.-эф., 4 : 1), выход 84 *мг*, $[\alpha]D$ +7,9°; ДНФГ, т. пл. 186—187°. **VIII** получают также аналогично окислением **II** с последующей этерификацией CH_2N_2. Окислением 0,2 *г* **IX** в вышеуказанных условиях получают **X** (выделяют как **VIII**), выход 110 *мг*, т. пл. 152—153° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]D$ +84,5°. Аналогично 0,2 *г* **XI** дают **XIII**, выход 31 *мг* (хроматографируют на Al_2O_3, вымывают эфиром), выход 25 *мг*, т. пл. 125—126° (из петр. эф.), а 140 *мг* **XII** переходят в **XIV** (выделяют как **XIII**), выход 22 *мг*, т. пл. 110—111° (из водн. CH_3OH). Смесь 0,2 *г* **V**, 82 *мг* CH_3COONa и 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 1 час, упаривают в вакууме, добавляют воду, $CHCl_3$, извлекают **XV**, выход 216 *мг*. 214 *мг* **XV** гидрируют с 5%-ным Pd/C в этилацетате в присутствии конц. H_2SO_4 (20°, 760 *мм*), продукт хроматографируют на Al_2O_3. Петр. эфиром вымывают **XVII** (?), выход 11 *мг*, т. пл. 70—80°, а смесью петр. эфир-эфир (20 : 1) — **XVI**, выход 91 *мг*, т. пл. 118—118,5, $[\alpha]D$ −15,5°. Вымыванием смесью петр. эфир-эфир (4 : 1) выделяют 18 *мг* нитрила **Xa** (?), т. пл. 213—214°. 91 *мг* **XVI** нагревают 5 мин. при 350° в атмосфере N_2, продукт (48 *мг* выделяют хроматографированием на Al_2O_3, вымывают петр. эфиром) гидрируют с 5%-ным Pd/C в спирте. После хроматографирования на Al_2O_3 (вымывают петр. эф.) получают **XVII**, выход

19 *мг*, т. пл. 87—88° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{27}D$ —85°. Смесь 0,3 *г* IXa и 5 *мл* $SOCl_2$ кипятят 1 час, продукт растворяют в 10 *мл* тетрагидрофурана, добавляют суспензию $NaNH_2$ (из 1 *г* Na) в 75 *мл* жидкого NH_3, испаряют NH_3 и выделяют неочищ. амид **IXa**, выход 76 *мг*. Из маточных р-ров хроматографированием на Al_2O_3 выделяют нитрил **IXa** (вымывают петр. эф.), выход 20 *мг*, т. пл. 87—89° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{27}D$ +90°, и 35 *г* амида IXa (вымывают CH_3OH), т. пл. 191—195° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{27}D$ +157°. 75 *мг* амида IXa кипячением с 1 *мл* $SOCl_2$ в 4 *мл* C_6H_6 (6 час.) переводят в нитрил IXa, выход 41 *мг*. Приведены данные об ИК-спектрах IV, **XII**, **XVII**, метилового эфира IV, нитрилов IXa и Xa, амида **IXa** и об УФ- и ИК-спектрах V—VIII, X, XIII—**XV**. $[\alpha]D$ определены в спирте.

Л. Бергельсон

67617. Терпены. IX. Превращение склареола в маноол. Бюхи, Биман (Terpenes. IX. The conversion of sclareol to manool. Büchi G., Biemann K.), Croat. chem. acta, 1957, **29**, № 3-4, 163—171 (англ.; рез. сербо-хорв.)

Ацетилирование склареола (I R = —CH_3, R′ = = ——OH) приводит к смеси диацетата **I (Ia)** и ацетата (II) маноола (III R + R′ = CH_2). Обработкой **II** $LiAlH_4$ получают **III**. При пиролизе **Ia** и **II** дают смесь углеводорода (IV) и моноацетата (**V**), образующегося в результате аллильной перегруппировки. Обработка **I** $POCl_3$ или $SOCl_2$ в пиридине приводит не к дегидратации, а к смеси пиридиниевых солей первичных аллильных хлоридов. Данные, полученные при сравнении оптич. вращения I, дигидросклареола (**VI**), II, III, Ia и диацетата **VI** с (S)-(—)-линалоолом, R-(—)-тетрагидролиналоолом и их ацетатами указывают на то, что в отношении абс. конфигурации при $C_{(13)}$ I принадлежит к S-ряду, а **III** к R-ряду. Смесь 10 *г* I, 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 36 *мл* пиридина кипятят 5 час., упаривают в вакууме, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Петр. эфиром вымывают **II**, выход 36%, $n^{25}D$ 1,4990, $[\alpha]^{25}D$ +30,2° (α +0,78°, *c* 2,58), а смесью петр. эфир-C_6H_6 (1 : 1) — **Ia**, выход 43,5%, т. пл. 79—80° (из петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ —27,2°, (α —0,64, *c* 2,34). В тех же условиях III дает II с выходом 70%. Смесь 3,87 *г* II, полученного ацетилированием **I**, и 336 *мг* $LiAlH_4$ в 50 *мл* эфира кипятят 2 часа 45 мин., продукт р-ции хроматографируют на силикагеле. Бензолом вымывают III, выход 20%, т. пл. 48—50° (из петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ +33,4° (α +0,88°, *c* 2,63), $[\alpha]^{25}D$ +32,4° (α +0,9°, *c* 2,77). III, синтезированный аналогичным образом из II, полученного ацетилированием **III**, имеет т. пл. 51—53° (из петр. эф.). 0,6 *г* **Ia** кипятят 3 часа с р-ром 0,5 *г* KOH в 1 *мл* воды и 10 *мл* CH_3OH, выдерживают 12 час. при 20°, выливают в воду, эфиром извлекают **I**, выход 76%, т. пл. 102—103,5° (из петр. эф.). Р-р 2,5 *г* I в 25 *мл* пиридина и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 2 часа, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Петр. эфиром вымывают **Ia**, выход 35% и затем моноацетат I (Iб), выход 0,813 *г*, т. пл. 121—122° (из петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ —35,4° (α —0,82°, *c* 2,35). 0,8 *г* **Ia** гидрируют с 0,3 *г* 10%-ного Pd/C в этилацетате (25 мин.), продукт р-ции хроматографируют на силикагеле. Петр. эфиром-эфиром (9 : 1) вымывают диацетат **VI**, т. пл. 87—88° (из петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ —27,7° (α —0,628°, *c* 2,26). В тех же условиях I дает **VI**, т. пл. 115—116° (из этилацетата), $[\alpha]^{27}D$ +2,62° (α +0,118, *c* 4,50, в сп.), $[\alpha]^{27}D$ 0°, (α, 0°, *c* 2,69). $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$ (l = 10 *см*). Приведены данные об ИК-спектрах **Ia**, **Iб**, **II**, **VI** и диацетата **VI**. Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 64590.

Л. Бергельсон

67618. Доказательство структуры и стереохимии α-амирина путем его синтеза из производного β-амирина глицерретовой кислоты. Кори, Кантралл (Proof of the structure and stereochemistry of α-amyrin by synthesis from a β-amyrin derivative, glycyrrhetic acid. Corey E. J., Cantrall E. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 2, 499—500 (англ.)

Осуществлен синтез α-амирина (I) из глицерретовой к-ты (II). Гидрированием метилового эфира I получен метиловый эфир 11-дезоксиглицерретовой к-ты (III к-та), т. пл. 233—245°, переходящий после омыления и ацетилирования в ацетат III (IV), т. пл. 305—307°, $[\alpha]D$ +117°. Хлорангидрид IV превращают через азид в изоцианат (V), дающий при восстановлении с $LiAlH_4$ амин (VI), т. пл. 216—229,5°, $[\alpha]D$ +99°. Последний переводят Гофмановским расщеплением с *трет*-C_4H_9OK в олефин (VII), т. пл. 166—169°, $[\alpha]D$ +157°; ацетат, т. пл. 196,5—197,5°, $[\alpha]D$ +164°. Гидроксилирование ацетата **VII** посредством OsO_4 и последующее окисление с HJO_4 приводят к ацетату кетона (VIII оксикетон), т. пл. 242,5—244°, $[\alpha]D$ +85,5°, превращенному омылением с последующим бензоилированием в бензоат **VIII (IX)**, т. пл. 229,5—231,5°. Метилированием **IX** с помощью $(C_6H_5)_3CNa$ и CH_3J синтезировано 19-монометильное производное **IX (X)** (строение установлено измерением дисперсии оптич. вращения), восстановленное действием метилентрифенилфосфина в диолефин (XI), т. пл. 224—226°. Дальнейшее восстановление **XI** посредством Li в среде этилендиамина приводит к ацетату **I**, т. пл. 223—225°. Приведены данные ИК-спектров **V**, **VII**, **VIII** и **XI**.

I R=R¹=R²=H, R³=CH_3, R⁴=...CH_3, R⁵= — H; R⁴ = ... R = R³ = H, R¹+ +R²=O, R⁴=... CH_3, R⁵ = —COOH; **V** R=CH_3CO, R¹=R² = R³= H, R⁴=...CH_3, R⁵= — NCO; **VI** R = R¹ = R² = R³ = H, R_4 = . . . CH_3, R⁵= —NH_2; **VII** R=R¹=R²=R³=H, R⁴+R⁵=CH_2; **VIII** R = R¹=R²= R³= H, R⁴+ R⁵ =O; **X** R =C_6H_5CO, R¹=R²=H; R³ = CH_3, R⁴ + R⁵ = O; **XI** R = C_6H_5CO, R¹=R²= =H, R³=CH_3, R⁴ + R⁵ = CH_2

Л. Бергельсон

67619. Изучение производных абиетиновой кислоты. IV. Аминопроизводные метилового эфира деизопропилаллодегидроабиетиновой кислоты. Ота (Ohta Michitoshi), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 8, 924—926 (японск.; рез. англ.)

Последовательным нитрованием метилового эфира деизопропилаллодегидроабиетиновой к-ты (I) и гидрированием образовавшихся продуктов получают метиловые эфиры 6-, 7- и 8-аминодеизопропилаллодегидроабиетиновых к-т (II, III, IV), которые при действии HNO_2 дают метиловые эфиры 6-, 7- и 8-оксидеизопропилаллодегидроабиетиновых к-т (V, VI, VII). Последние при нагревании с Pd/C ароматизуются и дают 1-метилфенантролы-6, -7 и -8 (VIII, IX, X). Из метилового эфира 7-аминодеизопропилдегидроабиетиновой к-ты при действии HNO_2 получают метиловый эфир 7-оксидеизопропилдегидроабиетиновой к-ты (XI), который при ароматизации превращается в **IX**. Нитруют 1,67 *г* I в 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при 3—5° р-ром 2,2 *мл* HNO_3 (*d* 1,42) в 6 *мл* $(CH_3CO)_2O$ 1 час. Продукт р-ции гидрируют в спирте над 0,2 *г* 10%-ного Pd/C с 0,5 *мл* конц. HCl при 50—55°; после разгонки и хроматографии в 100 *мл* смеси C_6H_6-петр. эфир, 1 : 3, на 58 *г* Al_2O_3

вымыванием той же смесью выделяют 0,42 *г* **IV**, т. пл. 110—111° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ —12,4° (*с* 3,880). CH_3OH вымывают смесь II и III, из которой после ацетилирования (5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 1 *мл* пиридина) выделяют 0,55 *г* ацетата II, т. пл. 206,5—208°. Обработкой последнего р-ром 5 *мл* конц. HCl в 10 *г* спирта (3 часа) получают II, т. пл. 127—128° (из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ —7,8° (*с* 2,448). Из маточного р-ра после отделения ацетата II при омылении получают 0,24 *г* III, т. пл. 134—135° (из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ —9,5° (*с* 2,01). Из р-ров 0,4 *г* II—IV в 1 *мл* пиридина при обработке 0,2 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* 80%-ной H_2SO_4 (—5°) получают V, выход 76%, т. пл. 121—122°, **VI**, выход 85%, т. пл. 188—189°, **VII**, выход 73%, т. пл. 160—161° (все из бзл.-петр. эф.). Также получают **XI**, выход 81%, т. пл. 150—152°. Из **V—VIII** после 4-часового кипячения с 10 частями 16%-ного спирт. KOH, подкисления, экстракции эфиром, отгонки р-рителя и 5—10-часового нагревания с 10%-ным Pd/C при 320—330° получают **VIII**, т. пл. 160—161°; метиловый эфир, т. пл. 87—87,5° (из CH_3OH), IX, т. пл. 190—191°; ацетат, т. пл. 134—136° (из CH_3OH), X, т. пл. 171—172°; метиловый эфир, т. пл. 121—123° (из CH_3OH). Приведены $\lambda_{макс}$ всех синтезированных веществ. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 64443. Н. Швецов

67620. Исследование полного синтеза стероидов. VI. Изучение путей синтеза *анти-транс*-**2,3,4,4a,4b,5,8,8a-октагидро- 8a-метил- 2-кетофенантренпропионовой-1 кислоты. Томпсон** (Studies in steroid total synthesis. VI. Exploration of an alternate route to anti-trans-2,3,4,4a,4b,5,8,8a-octahydro- 8a-methyl-2-oxophenanthrene-1-propionic acid. Thompson Quentin E.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 4, 622—624 (англ.)

Исследован синтез (—)-*анти-транс*-2,3,4,4a,4b,5,8,8a-октагидро-8a-метил-2-кетофенантренпропионовой-1 к-ты (I), являющейся ключевым промежуточным продуктом при стереоселективном синтезе кольца А. При действии CH_2O на 10-метил-1-формил-2-кето-$\Delta^{3,6}$-*транс*-гексалин (II) образуется с хорошим выходом смесь (—)-*транс*-4a,5,8,8a-тетрагидро-4a-метил-1- метиленнафталенона-2 (1H) (III) и (—)-*транс*-4a,5,8,8a-тетрагидро-4a-метил-1-метилолнафталенона-2 (1H) (**IV**), при конденсации которых с дигидрорезорцином с выходом 63% получается (—)-*транс*-1(2,6-дикетоциклогексилметил)- 4a,5,8,8a-тетрагидро- 4a-метилнафталенон-2 (1H) (V). Однако вследствие почти полной енолизации 2-монозамещ. производных дигидрорезорцина получить I из V путем гидролитич. расщепления удается лишь с выходом 35%. При конденсации III с ацетоуксусным эфиром с хорошим выходом получается (—)-*анти-транс*-4,4a,4b,5,8,8a-гексагидро-8a-метилфенантренон-2 (3H) (VI). К смеси 19 *г* II, 110 *мл* воды и 40 *мл* 36%-ного водн. р-ра CH_2O прибавляют (2 часа, 5°) р-р 4,5 *г* NaOH в 40 *мл* воды, после обработки выделяют масло, которое перегоняют, и получают 2 фракции с выходом 5,9 *г*, т. кип. 119—123°/4 *мм*, и 3,3 *г*, т. кип. 124—145°/4 *мм*, которые представляют собой в основном III, $[\alpha]D$ —287° (*с* 2; хлф.). Из остатка кристаллизацией выделяют 3,5 *г* IV, т. пл. 77—78°, $[\alpha]^{25}D$ —272°. Смесь 5,93 *г* III, 50 *мл* *трет*-бутанола, 4 *г* дигидрорезорцина и 3,5 *мл* 1 *М* р-ра *трет*-бутилата K в *трет*-бутаноле нагревают 16 час. при 55° (атмосфера N_2), удаляют избыток *трет*-бутанола, остаток обрабатывают 80 *мл* 0,5 н. NaOH, отделяют щел. р-р, подкисляют его конц. HCl и получают 6,12 *г* V, т. пл. 115—116°, $[\alpha]^{25}D$ —20,6°. Аналогичным образом, только с выходом 40—50%, можно получить V из IV или смеси III и IV. Смесь 286 *мг* V, 10 *мл* 0,5 н. NaOH кипятят в атмосфере N_2 24 часа, полученный продукт экстрагируют эфиром, водн. р-р подкисляют HCl и получают 162 *мг* неочищ. I, при хроматографировании которого на дезактивированном Al_2O_3 (15% H_2O) получено 75 *мг* I, т. пл. 98—101°. К горячей суспензии 4 *мэкв* *трет*-бутилата K в 100 *мл* толуола прибавляют 1 *г* V, отгоняют спирт, охлаждают до 10° и прибавляют 580 *г* C_6H_5SOCl, перемешивают 1 час при 20° и после обработки и хроматографирования получают 520 *мг* *транс*-I (1-фенилтио-2,6-дикетоциклогексилметил)-4a,5,8,8a-тетрагидро-4a-метилнафталенона-2 (1H) (VII), т. пл. 168—169°. Смесь 400 *мг* **VII**, 200 *мг* CH_3COONa, 5 *мл* воды, 10 *мл* CH_3OH и 2 *мл* 0,5 *М* р-ра NaOH кипятят 4 часа, экстрагируют $CHCl_3$, водн. р-р обрабатывают HCl и после удаления р-рителя получают 248 *мг* стеклообразного продукта, который этерифицируют CH_2N_2. Получают масло, которому на основании данных ИК-спектра приписывают строение **VIII**. Смесь 1,087 *г* **III**, 20 *мл* *трет*-бутанола, 1,04 *г* ацетоуксусного эфира и 2 *мл* 1 *М* р-ра *трет*-бутилата K оставляют при 20° на 48 час., добавляют 20 *мл* воды, отгоняют смесь спирта и воды. Прибавляют смесь 20 *мл* спирта и 20 *мл* 0,5 н. NaOH, отгоняют смесь спирта с водой до объема 15 *мл*, прибавляют 4 *мл* 6 н. HCl, кипятят 30 мин. и после обработки получают 1,2 *г* **VI**, т. пл. 102,5—103,5°, $[\alpha]^{25}D$ —480° (*с* 2; хлф.). Сообщение V см. РЖХим, 1958, 14632. С. Ананченко

67621. Фторорганические соединения. XI. Реакции омыления, вызываемые абсорбентом. Наканиси (Organic fluorine compounds (XI). Saponification reactions caused by the absorbent. Nakanishi Susumu), Досися когаку кайси, Doshisha kogaku kaishi, Doshisha Engng Rev., 1957, 8, № 2, 80—84 (англ.; рез. японск.)

Показано, что при хроматографировании на Al_2O_3 (щел., кислой или нейтр.) хлор- и фторформиатов холестерина и хлор-(I) и фтор-(II)-формиаты холестанола омыляются соответственно в холестерин и холестанол (III). Из I в качестве главной фракции выделяют 3β-хлорхолестан, а также III, т. пл. 140—141°. Из II получают Δ^2-холестен, т. пл. 68—69° (из *н*-пентана), и III. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 46857. М. Бурмистрова

67622. Стероиды и вальденовское обращение. Часть XXXIX. Галоидирование 5α-холестанона-6 и пиролиз 5-хлор-5α-холестанона-6. Шоппи, Дженкинс, Саммерс (Steroids and walden inversion. Part XXXIX. The halogenation of 5α-cholestan-6-one and the pyrolysis of 5-chloro-5α-cholestan-6-one. Shoppee C. W., Jenkins R. H., Summers G. H. R.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1657—1663 (англ.)

Показано, что хлоркетон, полученный ранее (Glasshof H., Inaug. Diss., Göttingen, 1935) при обработке 5α-холестанола-5-она-6 (I) HCl в $CHCl_3$, имеет строение 5-хлор-5α-холестанона-6 (II). При обработке Δ^5-холестена (III) C_6H_5COOOH получается 5,6β-эпокси-5β-холестан (IV), при действии на который HCl в $CHCl_3$ с последующим окислением CrO_3 образуется II. При пиролизе II в вакууме выделены 5α-холестанон-6 (V) и ~ 15% предположительно димера Δ^4-холестенона-6 (VI). Как при монобромировании V, так и при обработке I HBr в $CHCl_3$ получается смесь 5α-бром-5α-холестанона-6 (VII), 7α-бром-5α-холестанона-6 (VIII) и 7,7-дибром-5α-холестанона-6 (IX). При восстановлении VIII $NaBH_4$ получается смесь 7α-бром-5α-холестанол-6α (X) и его 6β-эпимера (XI), однако вследствие частичного дегидробромирования образуются V и 6β,7β-эпо-

кси-5α-холестан (Xa). При дибромировании **V** в CH_3-COOH в качестве первичного продукта образуется 5,7α-дибром-5α-холестанон-6 (**XI**), который в присутствии HBr перегруппировывается в термодинамически более устойчивый 5α,7β-дибром-5α-холестанон-6 (**XII**). Смесь 5 *г* III, 150 *мл* C_6H_6 и 1,2 моля р-ра C_6H_5COOOH в C_6H_6 оставляют на 3,5 дня при 0° и получают после хроматографирования (фракция пентана) 300 *мг* **IV**, т. пл. 58°, и 5,6α-эпокси-5α-холестан (фракция пентан и бзл.-пентан, 1 : 9), т. пл. 80°. Р-р 83 *мг* **IV** в 10 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают при 15° (1 час) HCl, оставляют на 12 час. и получают 70 *мг* 5-хлор-5α-холестанол-3β (**XIII**), т. пл. 108—109°, $[\alpha]D$ —22° (*c* 0,7). 61 *мг* **XIII** в 6 *мл* смеси эфир-CH_3COOH (1 : 2) окисляют 2%-ным р-ром CrO_3 в CH_3COOH (15°, 18 час.) и получают 40 *мг* II, т. пл. 116°, $[\alpha]D$ —102° (*c* 0,7). В р-р 5 *г* **I** в 100 *мл* $CHCl_3$ пропускают ток HCl (1 час, 20°), выделяют 4 *г* II. 4,6 *г* II дважды перегоняют при 290—295°/10 *мм*, дистиллят хроматографируют на Al_2O_3 и выделяют 2 *г* **V** (фракция петр. эф. и бзл.-петр. эф., 1 : 9), т. пл. 98°, $[\alpha]D$ —7° (*c* 1,0), и 650 *мг* **VI** (фракция бзл.), т. пл. 291°, $[\alpha]D$ +33° (*c* 0,8). Обработка 0,5 *г* Δ^4-холестенона-6 в 20 *мл* $CHCl_3$ током HCl дает 4β-хлор-5α-холестанон-6 (490 *мг*), т. пл. 173—174°. Р-р 100 *мг* **IV** в CH_3COOH обрабатывают 2 *мл* 5%-ного р-ра HBr в CH_3COOH, одну порцию сырого 5-бром-5α-холестанола-6β в 10 *мл* CH_3COOH кипятят 1 час с Zn и получают **III**. Вторую порцию окисляют 2%-ным р-ром CrO_3 в CH_3COOH и получают 40 *мг* VII, т. пл. 101°, $[\alpha]D$ —146° (*c* 1,2). Р-р 500 *мг* **V** в 20 *мл* смеси эфир-CH_3COOH (1 : 1) обрабатывают 2 *мл* 10%-ного р-ра Br_2 в CH_3COOH, оставляют при 15° на 1 час и получают 300 *мг* **VII**. Р-р 3 *г* **I** в 100 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают 2 часа при 20° HBr, оставляют на 12 час. и после обработки и хроматографирования получают 1,3 *г* **VIII** (фракция петр. эф.), т. пл. 82°, $[\alpha]D$ +51° (*c* 1,1), 600 *мг* **VII** (фракция бзл.-петр. эф., 1 : 9) и 45 *мг* **IX** (фракция бзл.-петр. эф., 1 : 4), т. пл. 167—168°, $[\alpha]D$ —28° (*c* 0,85). Смесь 830 *мг* VIII, 100 *мл* эфира, 350 *мг* $NaBH_4$ и 50 *мл* CH_3OH оставляют на 18 час. при 15° и после хроматографирования получают X (фракция петр. эф.), т. пл. 106—108°, $[\alpha]D$ —10° (*c* 1,05), 90 *мг* **V** (фракция бзл.-петр. эф., 1 : 4 и 3 : 7), 200 *мг* 7α-бром-5α-холестанола-6α (XIV) (фракция бзл.-петр. эф., 1 : 1), т. пл. 168°, $[\alpha]D$ —13° (*c* 1,0). Смесь 40 *мг* **XIV** кипятят с метанольным р-ром KOH (150 *мг*) 5 час. и получают **Xa**. Смесь 65 *мг* XIV, 300 *мг* Zn-пыли и 15 *мл* CH_3COOH кипятят 6 час. и получают Δ^6-5α-холестен, т. пл. 86—87°, $[\alpha]D$ —91° (*c* 1,07). Смесь 50 *мг* **X**, 25 *мл* эфира и 30 *мг* $LiAlH_4$ кипятят 4 часа и получают 5α-холестанол-6β, т. пл. 78—82°. Р-р 670 *мг* **V** в 40 *мл* CH_3COOH обрабатывают 6,2 *мл* (2,2 моля) 10%-ного р-ра Br_2 в CH_3-COOH и после хроматографирования получают 240 *мг* XI, т. пл. 115°, $[\alpha]D$ —101° (*c* 0,9). Р-р 460 *мг* **V** в 50 *мл* CH_3COOH обрабатывают 4 *мл* (2,2 моля) 10%-ного р-ра Br_2 и 0,5 *мл* р-ра HBr в CH_3COOH, оставляют на 12 час. при 20° и получают XII, т. пл. 40°, $[\alpha]D$ —12° (*c* 0,8). При обработке 5,6α-эпокси-5α-холестана в $CHCl_3$ HCl при 15° (1 час) получается 6β-хлор-5α-холестанол-5β, т. пл. 119°, $[\alpha]D$ —6° (*c* 1,2). При аналогичной обработке HBr получается 6β-бром-5α-холестанол, т. пл. 109—110°, $[\alpha]D$ —11° (*c* 1,35). Все $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$. Ч. XXXVIII см. РЖХим, 1958, 28920. С. Ананченко

67623. Синтез 17α,20α-диоксистероидов. Ф у к у с и м а, М е й е р (Synthesis of 17α,20α-dihydroxysteroids. F u k u s h i m a D a v i d K., M e y e r E v e l y n D.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 2, 174—179 (англ.)

Пространственная направленность восстановления $LiAlH_4$ изучена на примере восстановления ряда 17α,20β-эпокси-20α-ацетоксистероидов и соответствующих 17α-окси-20-кетостероидов. При этом оказалось, что первые восстанавливаются пространственно более избирательно с образованием главным образом 17α,20α-диоксистероидов. Предложен возможный механизм восстановления. Восстановление 2,2 *г* диацетата 17α,20β-эпоксиаллилопрегнандиола-3α,20α $LiAlH_4$ в эфире (36°, 2 часа) приводит к 26 *мг* аллопрегнантриола-3α,17α,20β (**I**), т. пл. 226—229° (из этилацетата-CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —5,8°, и 1,03 *г* аллопрегнантриола-3α,17α,20α (**Ia**), т. пл. 228—230° (из CH_3OH), $[\alpha]^{26}D$ —13,2°; 3, 20-диацетат **Ia** (**Iб**), т. пл. 123—124 и 130—131°, $[\alpha]^{27}D$ —15,7°. Кипячением 200 *мг* 3-ацетата аллопрегнандиол-3α, 17α-она-20 с $LiAlH_4$ в C_6H_6 и эфире (3 часа) с последующим ацетилированием $(CH_3CO)_2O$ и C_5H_5N (2 часа, 20°) получены 72 *мг* **Iб**, т. пл. 123—124 и 130—131° (из петр. эф.), 50 *мг* смеси **Iб** и 3,20-диацетата **I** (**Iв**), небольшое кол-во **Iв**, т. пл. 203—206° и 30 *мг* 20-ацетата **Ia**, т. пл. 213—216,5° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{28}D$ —20,7°. 320 *мг* аллопрегнандиол-3α,17α-она-20 восстанавливают $NaBH_4$ в CH_3OH (20°, 12 час.); после ацетилирования выделены 189 *мг* **Iв**, т. пл. 203,5—206° (из ацетона), $[\alpha]^{28}D$ +37,1°, и 50 *мг* 20-ацетата I, т. пл. 179,5—184 до 192° (из CH_3OH). 108 *мг* диацетата 17α,20β-эпоксипрегнандиола-3α,20α при восстановлении $LiAlH_4$ дали 31 *мг* прегнантриола-3α,17α,20α (**II**), т. пл. 253—254,5° (из CH_3OH), и после ацетилирования еще 29 *мг* 3,20-диацетата **II** (**IIa**), т. пл. 157,5—160,5° (из CH_3OH), $[\alpha]^{26}D$ +3,4°, и 3 *мг* 3,20-диацетата прегнантриола-3α,17α,20β (**IIб**), т. пл. 186—188,5° (из CH_3OH), $[\alpha]^{27}D$ +57,5°. Восстановление 209 *мг* 3-ацетата прегнандиол-3α,17α-она-20 $LiAlH_4$ с последующим ацетилированием $(CH_3CO)_2O$ и C_5H_5N (3 часа) привели к 73 *мг* **IIa**, т. пл. 144 и 157,5—158,5° (из бзл.), и 60 *мг* **IIб**, т. пл. 186—188° (из ацетона-петр. эф.). Аналогично 570 *мг* 3-ацетата аллопрегнандиол-3β,17α-она-20 при восстановлении $LiAlH_4$ и ацетилировании дали 225 *мг* 3,20-диацетата аллопрегнандиола-3β,17α,20α, т. пл. 245—247° (из этилацетата-CH_3OH), 54 *мг* смеси 3,20-диацетатов 3β,17α,20α и β-триолов и 33 *мг* 3,20-диацетата аллопрегнантриол—3β,17α,20β, т. пл. 158—160° (из CH_3OH). Путем восстановления 170 *мг* 3,20-диацетата 17α,20β-эпоксипрегнандиол-3α,20α-она-11 с помощью $LiAlH_4$ и ацетилирования продуктов $(CH_3CO)_2$ и C_5H_5N (20°) получено 11 *мг* 3,11,20-триацетата прегнантетрола-3α,11α,17α,20α (**III**), 70 *мг* 3,20-диацетата прегнантетрола-3α,11β,17α,20α (**IIIa**), т. пл. 214,5—219,5° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +16,2°, +16,7° (в ацетоне), и 13 *мг* 3,20-диацетата прегнантетрола-3α,11β,17α,20β (**IIIб**). Омылением **IIIa** получен прегнантетрол-3α,11β,17α,20α, т. пл. 133—136 и 200—201° (из ацетона-бзл.), $[\alpha]^{29}D$ +10,2°. 8 *г* прегнандиол-3α,17α-диона-11,20 (**IV**) восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире и C_6H_6, получают 2,95 *г* прегнантетрол-3α,11β,17α,20β, т. пл. 278—283° (из CH_3OH), а из остатка после ацетилирования (20°, 2 часа) выделено 390 *мг* **III**, т. пл. 229,5—230,5° (из ацетона), $[\alpha]^{30}D$ —29°, 2 *г* **IIIa**, т. пл. 212—219,5° (из CH_3OH), 162 *мг* **IIIб**, т. пл. 120 и 189° (из CH_3OH), $[\alpha]^{27}D$ +59,3°, и 618 *мг* смеси (**V**), содержащей **IIIa**, **IIIб** и 3,11,20-триацетат прегнантетрол-3α,11α,17α,20β (**IIIв**). После окисления **V** CrO_3 в CH_3COOH выделено 86 *мг* **IIIв**, т. пл. 264—266°, $[\alpha]^{27}D$ +7,0°. При восстановлении 500 *мг* **IV** $LiBH_4$ в CH_3OH (20°, 12 час.) выделено 446 *мг* прегнантриол-3α,17α,20β (**VI**), т. пл. 222—226° (из бзл.). Ацетилирование всего продукта восстановления привело к 17 *мг* 3,20-диацетата прегнантриола-3α,17α,20α-она-11 (**VIa**), т. пл. 225—227° (из CH_3OH), $[\alpha]^{27}D$ +32,2; 441 *мг* 3,20-диацетата **VI** (**VIб**), т. пл. 243—245,5° (из CH_3OH), $[\alpha]^{26}D$ +72,1°, и 50 *мг* **IIIб**. Омылением **VIa** получен прегнантриол-3α,17α,20α-он-11, т. пл. 184—188° (из бзл.), 193,5—194,5 и 203,5—206° (из ацетона). Омыление **VIб** привело к **VI**, т. пл. 218—220,5° (из ацетона). Разделение всех изомеров производилось путем хроматографирования на SiO_2. Все $[\alpha]D$, кроме отмеченных, измерены в $CHCl_3$. А. К.

67624. 17,20;20,21-бисметилендиоксистероиды. Бейлер, Мориарти, Гофман, Саретт (17,20;20,21-bisméthylenedioxy steroids. Beyler R. E., Moriarty R. M., Hoffman Frances, Sarett L. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 6, 1517—1518 (англ.)

Описан новый способ защиты диоксиацетоновой боковой цепи в кортикоидных гормонах, заключающийся в пространственно направленной конденсации (образуется лишь один изомер) 17α,21-диокси-20-кетостероидов с CH_2O в присутствии сильных к-т. Образующаяся при этом бисметилендиокси-группировка легко удаляется при обработке органич. к-тами и дает исходный стероид. Смесь 50 *г* кортизона, 2 *л* $CHCl_3$, 500 *мл* 37%-ного водн. CH_2O и 500 *мл* конц. HCl перемешивают 48 час., получают 17,20;20,21-бисметилендиокси-Δ^4-прегнендиона-3,11 (I), выход 70%, т. пл. 258—261°, [α]*D* +82°. Аналогично получены производные: гидрокортизона, выход 50%, т. пл. 217—222°, [α]*D* +26°; преднизона, выход 60%, т. пл. 214—217°, [α]*D* +57°; преднизолона, выход 60%, т. пл. 270—274°, [α]*D* —20° и 9α-фторгидрокортизона, выход 70%, т. пл. 250—260 или 285—290°, [α]*D* +30°. Полученная группировка устойчива к действию минер. к-т, так, напр., I не разлагается при нагревании (18 час., 30°) с 1,25 н. HCl или при кипячении 11 час. с 1 н. H_2SO_4 в 90%-ном CH_3OH. Однако при нагревании (100°, 10—30 мин.) с водн. р-рами органич. к-т (60%-ной HCOOH или 50%-ной CH_3COOH) образуется с выходом 50—75% исходный стероид. С. Ананченко

67625. Стероидные сапогенины. XXXVIII. 3-ацетат Δ^5-прегнендиол-3β,17α-диона-12,20. Ротман, Уолл (Steriodal sapogenins. XXXVIII. 5-pregnene-3β,17α-diol-12,20-dione 3-acetate. Rothman Edward S., Wall Monroe E.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 2, 223—224 (англ.)

Полученный ранее ацетат $\Delta^{5,16}$-прегнадиенол-3β-дион-12,20 (I) (см. РЖХим, 1958, 36337) превращен в 3-ацетат Δ^5-прегнендиол-3β,17α-дион-12,20 (II) через ацетат 16α,17α-эпокси-Δ^5-прегненол-3β-дион-12,20 (III) и 3-ацетат 16β-бром-Δ^5-прегнендиол-3β,17α-дион-12,20 (IV). Попытка введения 21-оксигруппы результатов не дала. 0,63 *г* I обрабатывают H_2O_2 и NaOH в водн. CH_3OH (0°, затем 10°, 12 час.), затем HCl (к-той) с последующим ацетилированием $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (20°, 12 час.), получают 0,6 *г* III, т. пл. 238—238,2° (из эф.), [α]*D* +29,4°. При действии HBr (к-ты) на 500 *мг* III в CH_3COOH (15°, 20°, 16 час.) получено 510 *мг* IV, т. пл. 219,2—220,5° (из CH_2Cl_2-эф.), [α]*D* —35°. Полученный из 4,8 *г* III неочищ. IV кипятят в смеси ацетона и CH_3COOH с 4 *г* скелетного Ni, выделяют 4 *г* II, т. пл. 181—182,2° (из C_6H_{12}), [α]*D* —23,3°. Приведены ИК-спектральные характеристики I и IV. Все [α]*D* определены при 25°. Сообщение XXXVII см. РЖХимБх, 1958, 24843. А. Камерницкий

67626. Стероидные сапогенины. XXXIX. Нахождение и выделение гентрогенина и корреллогенина из *Dioscorea spiculiflora*. Уолл, Уилламан, Перлстейн, Коррелл, Джентри (Steroidal sapogenins. XXXIX. Occurrence and isolation of gentrogenin and correllogenin from *Dioscorea spiculiflora*. Wall Monroe E., Willaman J. J., Perlstein Theodore, Correll D. S., Gentry H. S.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient., Ed., 1957, **46**, № 3, 155—159 (англ.)

Описано выделение из клубней *Dioscorea spiculiflora*, произрастающего в Мексико (провинция Chiapas), двух новых сапогенинов: гентрогенина (I), т. пл. 215—216°, $[\alpha]^{25}D$ —57°; ацетат, т. пл. 227°, $[\alpha]^{25}D$ —56°, и корреллогенина (II), т. пл. 209—210°, $[\alpha]^{25}D$ —69°; ацетат, т. пл. 213—214°, $[\alpha]^{25}D$ —60°, содержащихся в кол-ве от 2 до 5,5% от общего кол-ва сапогенина и от 20 до 55% в кетонной фракции. Приведена таблица, показывающая содержание I и II в различных видах *D. spiculiflora*. Приведена подробная схема выделения I и II путем экстракции 95%-ным $(CH_3)_2CHOH$, последующим кислотным гидролизом до сапогенинов, очистка которых проводилась обработкой щелочью с последующей хроматографией и кристаллизацией. I и II отделялись от кетонов с помощью реактива Жирара Т и после ацетилирования выделялись в виде ацетатов. Приведена таблица ИК-спектров полученных веществ. С. Ананченко

67627. Стероидные сапогенины. XL. Упрощенный метод качественного определения сердечных глюкозидов. Крайдер, Монро, Уолл, Уилламан (Steroidal sapogenins. XL. Simplified procedure for the qualitative detection of cardiac glycosides. Krider Merle M., Monroe Harry A., Jr, Wall Monroe E., Wilaman J. J.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient., Ed., 1957, **46**, № 5, 304—307 (англ.)

Предложен метод качеств. определения сердечных глюкозидов (I), основанный на хроматографич. разделении частично очищ. I на бумаге. Для частичной очистки материал, выделенный из растений, обрабатывался $Pb(OH)_2$. Определение I производилось путем восходящей хроматографии с применением в качестве неподвижной фазы воды, а подвижной — водной фазы растворительной системы Чеше (РЖХимБх, 1955, 12583), состоящей из *н*-$C_8H_{17}OH$, *н*-$C_5H_{11}OH$ и $HCONH_2$. В качестве проявителя употреблялся водно-метанольный р-р 3,5-$(NO_2)_2C_6H_3COOH$ и KOH. Для сравнения проведено определение I путем хроматографирования аглюконов на бумаге, ИК-спектроскопии и биологич. испытаний. Получены хорошие результаты определения I, содержащих 5-членный лактоновый цикл. А. Камерницкий

67628. Стероидные сапогенины. XLI. Виллагенин, новый 12-кетосапогенин. Кенни, Уолл (Steroidal sapogenins. XLI. Willagenin, a new 12-keto sapogenin. Kenney Harold E., Wall Monroe E.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 4, 468—469 (англ.)

Из древесины *Yucca filifera* выделен новый сапогенин — виллагенин (I), вероятно, имеющий строение 20α,22a,25L-спиростанол-3β-она-12. 5,7 *кг* опилок *Yucca filifera* экстрагировали спиртом и сапонин превращали в сапогенин описанным ранее методом (J. Biol. Chem., 1952, 198, 533). 27,5 *г* сырого сапогенина растворили в C_6H_6 и хроматографировали на 300 *г* флоризила. Из объединенных C_6H_6 и $CHCl_3$ фракций выделено 20 *г* в-ва, которое обработали реактивом Т Жирара. Из растворимой в эфире части в-ва выделено 15 *г* сарсасапогенина (II), т. пл. 196—198° (из CH_3OH). Растворимая в воде часть подкислена до pH 1 HCl (к-той), нагрета 1 час на кипящей водяной бане, хлопковидный осадок отделен, промыт и высушен. После нескольких кристаллизаций получено 0,5 *г* I, т. пл. 166—168° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +5,1°. При обработке I $(CH_3CO)_2O$ в присутствии C_5H_5N получен ацетат I (II), т. пл. 183—185° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —1,0°. При восстановлении 100 *мг* I по Кижнеру получено 70 *мг* II. Приведен ИК-спектр I. Г. Александрова

67629. Стероидные сапогенины. XLII. Частичный синтез 11-кетодиосгенина. Ротман, Уолл (Steroidal sapogenins. XLII. Partial synthesis of 11-ketodiosgenin. Rothman Edward S., Wall Monroe E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 12, 3228—3231 (англ.)

С целью нахождения новых исходных продуктов для синтеза кортикостероидов осуществлено превращение ацетата гентрогенина (I) в 11-кетодиосгенин (II) и 11α-оксидиосгенин (III). Для этого I бромировался и полученный ацетат 5α,6β,11α,23-тетрабром-22a,25D-спиростанол-3β-она-12 (IV) подвергался частичному де-

бромированию, дав ацетат 11α,23-дибром-Δ^5-22a,25D-спиростенол-3β-она-12 (V). Из **V** получен диацетат 23-бромо-Δ^5-22a,25D-спиростендиол-3β,12β-она-11 (**VI**), который при обработке Zn дал диацетат Δ^5-22a,25D-спиростендиол-3β,12β-она-11 (**VII**). Селективным деацетоксилированием VII получены **II** и **III** с примесью других продуктов. 7 *г* **I** при обработке Br_2 в

I—III, V—VII IV

I R = $COCH_3$, $R^1 = R^2 = R^5 = H$, $R^3 + R^4 = O$; **II** R = H, $R^1 + R^2 = O$, $R^3 = R^4 = R^5 = H$; **III** R = H, $R^1 = -H$, $R^2 = ---OH$, $R^3 = R^4 = R^5 = H$; **V** R = $COCH_3$, $R^1 = -H$, $R^2 = ---Br$, $R^3 + R^4 = O$, $R^5 = Br$; **VI** R = $COCH_3$, $R^1 + R^2 = O$, $R^3 = -OCOCH_3$, $R^4 = ---H$, $R^5 = Br$; **VII** R = $COCH_3$, $R^1 + R^2 = O$, $R^3 = -OCOCH_3$, $R^4 = ---H$, $R^5 = H$

$CHCl_3$ и CCl_4 (20°, 20 мин.) дали 11,1 *г* **IV**, т. пл. 199° (из CH_3OH), [α]*D* —84,4°. Кипячение 11 *г* **IV** с NaJ в спирте (2 часа) и обработка $Na_2S_2O_3$ привели к **V**, выход 63%, т. пл. 160—170° (из сп.-CH_2Cl_2), [α]*D* —81,9°. 5 *г* **V** обрабатывают спирт. р-ром KOH (20°, 20 час.) и ацетилируют CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ в присутствии $HClO_4$ (1,5 часа, 20°), получают 3,5 *г* **VI**, т. пл. 214—216° (из эф.), [α]*D* —88,7°. Кипячение 3,349 *г* VI с Zn в CH_3COOH (10 час.) дает 2,13 *г* **VII**, т. пл. 221—225° (из сп.), [α]*D* —106°. Дальнейшее восстановление 0,85 *г* VII с помощью Ca в жидком NH_3 (2 часа) и омыление метанольным р-ром NaOH приводит к смеси продуктов, которую подвергают хроматографированию на флоризиле. Из 700 *мг* смеси выделяют 30 *мг* Δ^5-22a,25D-спиростенона-11 (**VIII**), т. пл. 178—184°, 30 *мг* Δ^5-22a,25D-спиростенола-12β (**IX**), 110 *мг* II, т. пл. 180—183° (из C_6H_{14}), [α]*D* —76,4°, 184 *мг* **III**, т. пл. 233—235° (из эф.), [α]*D* —116°, и 160 *мг* аморфного продукта. Окислением **IX** с помощью CrO_3 в пиридине получен Δ^5-22a,25D-спиростенон-12, т. пл. 209—213° (из сп.), [α]*D* —65°. Ацетилированием **II** и **III** с помощью $(CH_3CO)_2O$ и пиридина получены ацетат **II**, т. пл. 221—222° (из водн. CH_3OH), [α]*D* —85°, и диацетат III, т. пл. 195—198° (из CH_3OH), [α]*D* —116°. 14,3 *г* VII восстанавливают Ca в жидком NH_3 и $CH_3C_6H_5$ (13 мин.), р-р обрабатывают C_6H_5Br и продукт кипятят с метанольным NaOH (0,5 часа), выделяют 10,7 *г* II с небольшой примесью III. Обработка **VII** Na в жидком NH_3 приводит к аналогичным результатам, причем при доступе влаги получен колич. выход **III**. Все [α]*D* определены в $CHCl_3$ при 25°. В статье приведены спектральные характеристики **II**, **III**, **VIII** и **IX**.

А. Камерницкий

67630. **Стероидные сапогенины. XLIII. Обследование растений на содержание стероидных сапогенинов и других составных частей. Уолл, Фенске, Кенни, Уилламан, Коррелл, Шуберт, Джентри** (Steroidal sapogenins XLIII. Survey of plants for steroidal sapogenins and other constituents. Wall Monroe E., Fenske C. S., Kenney H. E., Willaman J. J., Correll D. S., Schubert B. G., Gentry H. S.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 11, 653—684 (англ.)

Сводка, содержащая результаты обследования 950 образцов американских растений (*Agave, Dioscorea, Yucca* и др.) на содержание стероидных сапогенинов (приведены колич. данные) и флавоноидов, алкалоидов, таннинов и стеринов (качеств. данные). Обследованы 100 семейств, 272 рода, 432 определенных вида.

А. Камерницкий

67631. Сердечные гликозиды. Сообщение 39. Ланатозид D, новый нативный гликозид из ***Digitilis lanata*** **Ehrh. Англикер, Барфусс, Кусмауль, Ренц** (39. Mitteilung über Herzglykoside. Lanatosid D ein neues genuines Glykosid u aus *Digitalis lanata* Ehrh. Angliker Emil, Barfuss Frank, Kussmaul Walter, Renz Jany), Liebigs Ann. Chem., 1957, **607**, № 1—3, 131—143 (нем.)

В листьях *Digitalis lanata* Ehrh. найден новый гликозид D (I), $C_{49}H_{76}O_{21}$, т. пл. 242—250° (разл., из смеси CH_3OH-вода), $[\alpha]^{20}D$ +40,5° + 3° (*c* = 0,595, в CH_3OH). Молекула I содержит дигитогенин (II) и связанные с ним 2 молекулы дигитоксозы (III), 1 молекулу ацетилдигитоксозы (IV) и 1 молекулу глюкозы (V). Продукты распада I идентифицированы методом хроматографии на бумаге. При ферментативном расщеплении из I образуются α- и β-формы ацетилдигинатина (VI), нового гликозида, содержащего **II**, 2 молекулы **III** и 1 молекулу **IV**. Мягкий щел. гидролиз I приводит к дезацетил-I (VII), новому гликозиду, состоящему из II, 2 молекул **III** и 1 молекулы дигиланидобиозы (VIII). При щел. гидролизе из **VI** получен дигинатин (IX), который образуется также при ферментативном распаде **VII**. Среди продуктов распада, полученных при кислотном гидролизе **IX**, обнаружен II. При кислотном гидролизе I распадается на **II**, **V**, **VIII**, **III** и некоторые другие неидентифицированные сахара (вероятно, **II** и ацетил-**VIII**). Содержание I в листьях *D. lanata* составляет 0,01—0,1%. В опытах на кошках найдено, что I активен в дозе 0,408 *мг/кг*. Сообщение 38 см. РЖБиол, 1958, 58797.

А. Травин

67632. О превращении дигидрогетероконессина в дигидроконессин. Фавр, Маринье (Sur la transformation de la dihydroheteroconessine en dihydroconessine. Favre H., Marinier B.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 3, 429—433 (франц.)

Конфигурационные различия между дигидроконессином (I) и дигидрогетероконессином (II) имеются только в кольце *E* (РЖХим, 1954, 44696). Показано, что I и II являются $C_{(20)}$-эпимерами. При дегидрировании I действием р-ра $Hg(OCOCH_3)_2$ в 95%-ной CH_3COOH (соотношение реагентов 1 : 4, ~ 100°,

I β = CH_3 II α = CH_3 IIIa

1,5 часа) и последующей обработке эфирного р-ра водно-спирт. р-ром $HClO_4$ получен диперхлорат (**IIIa**) дегидроосновании (**III**), выход 85%, содержащий примесь оксисоединения (по данным ИК-спектра); возможно, что дегидрирование I сопровождается окислением при $C_{(17)}$ или р-цией $(CH_3)_2N$-группы при $C_{(3)}$. Чистый **IIIa** имеет т. пл. 335—337° (из сп.), $[\alpha]^{24}D$ +29,9° (*c* 1,0; тетрагидрофуран-вода, 8 : 2). Действием конц. NaOH из **IIIa** получается **III** — нестойкое в-во с т. пл. 100—125°. Переходу от III к IIIa ($>N-C(R)=$ $=C< \rightarrow >N^+=C(R)-CH<$) соответствует смещение ν в ИК-спектре (1645—1690 $см^{-1}$). Дегидрирование II аналогичным способом дает также **IIIa**, выход 64,2%, т. пл. 338° (из сп.). Различие в выходах III объясняется различной ориентацией H при $C_{(20)}$ у I и II. Получение одного и того же в-ва III из I и II можно объяснить лишь тем, что образующаяся C=C-связь находится в 17,20-положении, а I и II являются $C_{(20)}$-эпимерами. Каталитич. гидрирование обоих образцов **IIIa** (из I и II) над Pt в водн. диоксане

приводит исключительно к I (выход 75—84%). Со стереохим. точки зрения этот результат подтверждает для I, а следовательно, для конессина β-ориентацию CH_3-группы при $C_{(20)}$. Э. Серебряков

67633. Строение хаксина, монотерпенового алкалоида. Уиснер, Валента, Херлберт, Биккельхаупт, Фаулер (The structure of chaksine, a monoterpene alkaloid. Wiesner K., Valenta Z., Hurlbert B. S., Biskelhaupt F., Fowler L. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1521—1522 (англ.)

Для йодида хаксина (I) предложена структурная ф-ла (Ia) на основании литературных данных и следующих превращений. Гидролиз хаксина (II) 2 н. NaOH приводит к уреидооксикислоте состава $C_{11}H_{20}N_2O_4$ (III), т. пл. 122—123°, и смеси аминокислот, из которой после ацетилирования $(CH_3CO)_2O$ в присутствии NaOH выделена хроматографированием на силикагеле диацетилдиаминооксикислота состава $C_{14}H_{26}N_2O_5$ (IV), т. пл. 163—164°. II при окислении $KMnO_4$, последующем декарбоксилировании (170°, 20 мин.) и окислении CrO_3 в лед. CH_3COOH дает α-метилпимелиновую к-ту. В продуктах окисления II $KMnO_4$ обнаружена также $(COOH)_2$. II не имеет N- и O-алкильных групп, дает отрицательную йодоформную р-цию, имеет одну C-алкильную группу. Для трикарбоновой к-ты состава $C_{10}H_{16}O_6$, т. пл. 147°, выделенной при щел. плавлении II (РЖХим, 1957, 71764), предложена структура (V). Приведены данные ИК-спектров I, IV и эфира III. Е. Цветков

67634. Оксиколхицин. Бьюкенен, Сатерленд (Oxycolchicine. Buchanan G. L., Sutherland J. K.), Chemistry and Industry, 1958, № 14, 418 (англ.)

Приведены соображения, говорящие за то, что оксиколхицин (Zeisel, Friedrich, Monatsh. Chem., 1913, 34, 1181) $C_{22}H_{25}O_7N$ образуется в результате появления оксидного мостика, возникающего в трополоновом кольце колхицина при окислении. В. Киселев

67635. Мазонин — новый алкалоид Amaryllidaceae. **Бойт, Дёпке** (Masonin, ein neues Amaryllidaceen — Alkaloid. Boit Hans. G., Döpke Werner), Naturwissenschaften, 1958, 45, № 4, 85 (нем.)

Из луковиц *Nerine masonorum L.* Bolus из Южной Африки выделены каранин, ликорин, гемантамин, кринидин, тацеттин, наркиссидин и новый алкалоид

I R = O
II R = H + OH

мазонин $C_{17}H_{17}O_4N$ (I), т. пл. 180° (из $CH_3COOC_2H_5$-эф.), $[\alpha]^{25}D$ +140° (*c* 0,2; хлф.). I содержит O_2CH_2-группу и δ-лактонный цикл (частота 5,83 μ в ИК-спектре I), возможно наличие NCH_3-группы. I получен также с выходом 90% окислением CrO_3 одулина (II) (РЖХим, 1958, 8129, 725), содержащего 6-членный полуацетальный цикл. Для I предложена структурная ф-ла. Описанный ранее (РЖХим, 1958, 1442) алкалоид нерусцин идентичен дезоксиликоренину. А. Васильев

67636. Изомеризация в ряду иохимбина. Ле-Ир, Уорнхофф (Isomérisations dans la série de la yohimbine. Le Hir Alain, Warnhoff Edgar W.), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 10, 1564—1566 (франц.)

Изомеризация иохимбина (I) и β-иохимбина (II) осуществлена двумя методами в 2 и 1 стадию. Окисление I флуореноном в присутствии $(CH_3)_3COK$ (III) в C_6H_6 дало иохимбинон (IV), т. пл. 265° (испр., в запаянном в вакууме капилляре) (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +16,5° (*c* 1; C_5H_5N), который может быть получен таким же образом из II и коринантина (V). Восстановление IV KBH_4 привело к II. Непосредственное превращение I → II осуществлено при кипячении I с III в C_6H_6. В тех же условиях аллоиохимбин был изомеризован в α-иохимбин, а V дал апоиохимбин. А. Васильев

67637. Флавоперейрин — алкалоид из *Geissospermum vellosii*. **Хьюз, Рапопорт** (Flavopereirine, an alkaloid from Geissospermum vollosii. Hughes Neil A., Rapoport Henry), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 7, 1604—1609 (англ.)

Для алкалоида флавоперейрина (I) установлено строение 3-этилиндоло-[2,3a]-хинолизина. УФ-спектры I и семпервирина (II) очень близки. Каталитич. гидрированием I в кислой среде получен 1,2,3,4,8,9,10,11-октагидро-I (III), в сильно щелочной — 1,2,3,4-тетрагидро-I (IV), в слабо щелочной — 1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидро-I (V) и 1-(3′-метилпентил)-норгарман (VI).

При дегидрировании V образуются VI и 3-этил-2-(5′-этил-2′-пиридил)-индол (дезэтилальстрин) (VII), строение которого подтверждено окислением до *o*-(5-этилпиколиноиламино)-пропиофенона (VIII), гидролизуемого до *o*-$NH_2C_6H_4COC_2H_5$ (IX) и 5-этилпиколиновой к-ты (X). Дегидрирование I в присутствии 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (XI) также приводит к VII. Таким образом, определено положение C_2H_5-группы в I. Несмотря на основный характер (pKa 4,5), VII не извлекается из эфирного р-ра разб. H_3PO_4, что, возможно, связано с образованием водородной связи между атомом H при $N_{(1)}$ и пиридиновым N-атомом. К горячему р-ру 50 *мг* I в 2 *мл* C_2H_5OH и 2 *мл* 0,1 н. HCl прибавляют горячий р-р 70 *мг* $NaB(C_6H_5)_4$ в 2 *мл* 50%-ного C_2H_5OH, нагревают 5 мин. и отфильтровывают тетрафенилборонат I, т. пл. 222—224° (из CH_3OH), перхлорат I, т. пл. 316—317° (разл.; из сп.), йодметилат I, т. пл. 321—323° (разл.; из CH_3OH). 0,1 *г* I в 10 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют с 15 *мг* PtO_2 (2,8 *атм*, ∼ 20°) 6 дней, фильтруют, упаривают в вакууме, остаток распределяют между $CHCl_3$ и 1 н. KOH и из органич. слоя выделяют перхлорат III, выход 83 *мг*, т. пл. 125—136° (из этилацетата). Гидрированием 0,2 *г* I в 10 *мл* CH_3OH в присутствии р-ра 50 *мг* KOH в 2,5 *мл* CH_3OH и 12 *мг* PtO_2 8 час. при т-ре ∼ 20° (выделение аналогично III) получен перхлорат IV, выход 166 *мг*, т. пл. 224—225° (из сп.). Р-р 3 *г* I и 10 *мг* KOH в 75 *мл* CH_3OH гидрируют с 0,18 *г* PtO_2 (18 час. при 2,8 *атм* и ∼ 20°), выделяют V, выход 1,41 *г*, т. пл. 163—164° (из водн. сп.), из маточного р-ра хроматографией в C_6H_6-$CHCl_3$ (1 : 1) на Al_2O_3 выделяют V, выход 0,21 *г*, и VI, выход 0,33 *г*, т. пл. 140—141° (из циклогексана после сублимации при 125°/0,05 *мм*). 352 *мг* V и 0,9 *г* Se нагревают в струе N_2 при 220—300° 25 мин. и 300° 5 мин., экстрагируют эфиром, экстракт промывают 0,2 *M* H_3PO_4, из эфирного р-ра выделяют VII в виде пикрата (VIIa), выход 47 *мг*, т. пл. 177—179° (из CH_3OH), стифнат, т. пл. 189—191° (из CH_3OH), хлоргидрат, т. пл.

160—188° (из этилацетата), а из кислого р-ра — VI, выход 29 *мг*. Аналогичным дегидрированием 2,5 *г* I с 5,5 *г* Se и 3 *мл* XI получен **VIIа**, выход 2,3 *г*. Р-р VII (из 1,06 *г* VIIa) в 7 *мл* лед. CH_3COOH и 4 *мл* 30%-ной H_2O_2 оставляют на 24 час. при т-ре $\sim$20°, прибавляют 40 *мл* воды, подщелачивают КОН и эфиром экстрагируют VIII (очищаемый хроматографией в $CHCl_3$ на Al_2O_3), выход 307 *мг*, т. пл. 77—78° (из водн. CH_3OH) после сублимации при 100°/0,05 *мм*). 182 *мг* VIII и 7 *мл* 10 н. H_2SO_4 кипятят 4,5 час., подщелачивают Na_2CO_3 и экстрагируют эфиром **IX**, выход 56 *мг*, т. пл. 46—47,5° (из пентана), N-бензоильное производное, т. пл. 132—133° (из сп.); из водн. р-ра выделяют **X**, выход 64 *мг*, т. пл. 107—109° (из гексана). Все т-ры плавления исправлены. Приведены цифровые данные УФ-спектров I—VIII. Л. Нейман

67638. **Алкалоиды *Alstonia*. VIII. Синтез тетра- и пентациклических четвертичных карболиновых аналогов альстонилина замыканием индольного цикла по Фишеру. Элдерфилд, Лаговская, Мак-Керди, Уайт** (*Alstonia* alkaloids. VIII. Synthesis of tetra- and pentacyclic quaternary carboline analogs of alstoniline by Fischer indole ring closure. Elderfield Robert C., Lagowski Jeanne M., McCurdy Orville L., Wythe Stephen L., J. Organ. Chem., 1958, 23, № 3, 435—442 (англ.)

Синтезированы пента- и тетрациклич. β-карболины (соответственно I и II). Нитрование и сульфирование 3-метилизохинолина (III) приводит преимущественно к 5-замещ. III. 40 *г* 3-формилизохинолина (IV) в 1,2 *л* абс. эфира прибавляют постепенно к р-ру $C_2H_5O(CH_2)_3MgBr$ (V) (из 50 *г* $C_2H_5O(CH_2)_3Br$, 8,4 *г* Mg и 400 *мл* эфира), через 16 час. (20°) смесь разлагают 1 *л* насыщ. р-ра NH_4Cl, получают неочищ. 3-(α-окси-δ-этоксибутил)-изохинолин (VI), пикрат, т. пл. 122—123° (испр.; из абс. сп.). 26,8 *г* $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ в 175 *мл* воды прибавляют (20°) к 35 *г* VI в 175 *мл* конц. H_2SO_4 и 1 *л* воды, через 18 час. р-р подщелачивают NaOH, выход γ-этоксипропилизохинолил-3-кетона 24% (на IV), т. пл. 79—81° (испр.; из петр. эф.). Кипячением (3 часа) с 48%-ной HBr последний превращают в бромид 1-кето-1,2,3,4-тетрагидробензо-[b]-хинолизиния (VII), выход $\sim$100%, т. пл. 244° (испр.; из абс. сп.-эф.). В некоторых опытах, по-видимому, был получен γ-бромпропилизохинолил-3-кетон, т. пл. 157° (испр.), который при кипячении в спирте-эфире дал VII. Фенилгидразон (ФГ) VII, выход 88%, т. пл. 351° (испр.; разл.; из абс. сп.), *м*-метокси-ФГ-VII, выход 76%, т. пл. 254° (испр.; разл.; из абс. сп.). Сильный ток HBr-газа пропускают 50 мин. через р-р 2 *г* ФГ VII в 200 *мл* спирта, выход **Iа** 89%, т. пл. 350—351° (испр.; разл.; из абс. сп.). Аналогично получены другие I (приведены в-во, выход в %, т. пл. в °С (испр.; разл.; из абс. сп.); в Iв и Iг выход I рассчитан на VII, так как ФГ VII не выделялся): **б**, 94, 311—312; **в**, 65, 326—327; **г**, 54, 306—307. 1 *г* **Iа** в 100 *мл* CH_3OH поглощает 2 моля H_2 в течение 15 мин. над 0,1 *г* PtO_2, выход 5,7,8,13,13b,14-гексагидробензо-[g]-индоло-[2,3-а]-хинолизина (VIII) 90%, т. пл. 190° (испр.; разл.; из этилацетата), хлоргидрат (ХГ), т. пл. 282—284° (испр.; разл.). Аналогично **Iб** дает 11-метокси-VIII (IX), выход 93%, т. пл. 230° (испр.; из этилацетата), окисляется на воздухе и в присутствии влажного катализатора; ХГ, т. пл. 248° (испр.; разл., из CH_3OH). 0,14 *г* IX, 0,7 *г* J_2, 1,4 *г* CH_3COOK в 24 *мл* абс. спирта кипятят 5 мин., осадок суспендируют в 50 *мл* горячей воды и пропускают 10 мин. SO_2, получают 0,12 *г* йодида, т. пл. 310° (испр.; разл.; из абс. сп.), который с AgBr в водн. спирте дает **Iб**. **IX** дегидрируют также кипячением (22 часа) в воде с 20%-ным Pd/C в присутствии малеиновой к-ты в атмосфере N_2 (действием HBr-газа получают Iб) или пропусканием воздуха (4 дня) через кипящий р-р IX в 48%-ной HBr. Восстановление **Iб** $LiAlH_4$ в эфире (2 часа кипения) приводит, по-видимому, к продукту с восстановленной азометиновой связью, последний при гидрировании над PtO_2 дает IX, при окислении воздухом — **Iб**. Гидрирование **Iв** над PtO_2 приводит к 10-метокси-VIII, выход ХГ 90%, т. пл. 275—277° (испр.; разл.). 55 *г* KNO_3 в 300 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют 2,5 часа (4°) к 72 *г* **III** в 400 *мл* конц. H_2SO_4, через 2 часа смесь выливают в 4 *л* воды и 4 *кг* льда и нейтрализуют NH_4OH, получают 60 *г* неочищ. 3-метил-5-нитроизохинолина (X), т. пл. 109,5—110,5° (испр.; из сп.) и 2,5 *г* продукта, т. пл. 85—90°, по-видимому, 3-метил-8-нитроизохинолина. Строение **X** доказано окислением SeO_2 в нитробензоле (1 час кипения) до соответствующего альдегида и далее до к-ты ($Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, 2 часа, 20°), которая при декарбоксилировании дала 5-нитроизохинолин. Восстановлением **X** над PtO_2 в CH_3OH ($\sim$ 20°) получен **3-метил-5-аминоизохинолин (XI)**, выход $\sim$100%, т. пл. 213—216° (испр.). Сульфированием 28,6 *г* **III** 110 *г* 50%-ным олеумом (20°, 48 час.) получают 3-метилизохинолин-5-сульфокислоту (XII), выход 88%, т. пл. 420—430° (испр.; разл.; из воды). 8,3 *г* **XI** в 56 *мл* конц. HCl и 120 *мл* воды диазотируют при 0° 4,9 *г* $NaNO_2$ в 25 *мл* воды, через 5 мин. р-р нейтрализуют Na_2CO_3 и прибавляют к охлажд. р-ру 11,4 *г* KCN и 10,2 *г* CuCN в 80 *мл* воды, получают 3-метил-5-цианоизохинолин (XIII), выход 15%, т. пл. 127—129° (испр.; из петр. эф.). **XIII** получают также сплавлением 56 *г* XII с 12 *г* NaCN, 32 *г* KCN и 20 *г* CH_3COONa с одновременной отгонкой в вакууме продуктов р-ции. Выделено 1,5 *г* **III**, т. кип. 65—70°/0,07 *мм*, т. пл. 52—53° (испр.), и 6,4 *г* **XIII**, т. кип. 115—120°/0,05 *мм*. Окислением 12 *г* **XIII** в 1 *л* $C_6H_5NO_2$ действием 10,8 *г* SeO_2 (кипение 1 час) получают 3-формил-5-цианизохинолин (XIV), выход 41% т. пл. неочищ. **XIV** 208—210° (испр.; из бзл.-петр. эф.), 2,4-динитро-ФГ, т. пл. 275—276° (испр.; разл.). **XIV** гидролизуют кипячением 3 часа 48%-ной HBr, выход 3-формил-5-карбоксиизохинолина (XV) 89%, сольват $XV \cdot 0,5\ C_4H_8O_2$, т. пл. 249—250° (испр.; разл.; из диоксана). Взаимодействие **XIV** с **V** и последующее окисление не привели к γ-этоксипропил-5-цианоизохинолил-3-кетону. Последний не был получен и при р-ции хлорангидрида 3-карбокси-5-цианизохинолина с **V** или с $C_2H_5O(CH_2)_3CdCl$. Из 3,5 *г* **XV** путем аналогичных превращений получен γ-этоксипропил-5-карбоксиизохинолил-3-кетон, выход 2,4-динитро-ФГ 0,07 *г*, т. пл. 249° (испр.; разл.; из сп.), 30,4 *г* 2-формилпиридина дают с **V** 2-(α-окси-δ-этоксибутил)-пиридин (XVI), выход 62%, т. кип. 130°/4 *мм*, $n^{29}D$ 1,5002, пикрат, т. пл. 92—93° (испр.; из эф.). Окислением **XVI** действием $Na_2Cr_2O_7$ в H_2SO_4 получен γ-этоксипропилпиридил-2-кетон (XVII), выход 50%, т. кип. 114°/1,2 *мм*, $n^{29}D$ 1,4978, *п*-нитро-ФГ, т. пл. 94—96° (испр.; из водн. CH_3OH). ИК-спектр **XVII** указывает на наличие енольной формы. **XVII** получен также взаимодействием хлорангидрида пиколиновой к-ты с $Cd[(CH_2)_3OC_2H_5]_2$, выход 15%. **XVII** кипячением 3 часа с 48%-ной HBr превращают в бромид 1-кето-1,2,3,4-тетрагидрохинолизиния, выход 48%, т. пл. 204,5—206° (разл.; из абс. сп.-эф.), *п*-нитро-ФГ, т. пл. 291—292° (из абс. сп.), ФГ, выход 85%, т. пл. 264—265° (испр.; разл.;

R′, R, N, H, Br^-, I; R′, R, N, H, Br^-, II

Iа R = R′ = H; **б** R = OCH_3, R′ = H; **в** R = H, R′ = OCH_3; **г** R = R′ = OCH_3; IIа R = R′ = H; **б** R = OCH_3, R′ = H; **в** R = H, R′ = OH; **г** R = OCH_3, R′ = OH

из абс. сп.), *м*-метокси-ФГ, т. пл. 261—262° (испр.; разл.; из абс. сп.), *п*-метокси-ФГ, т. пл. 269—271° (разл.; из абс. сп.), 3,4-диметокси-ФГ, т. пл. 265° (разл.; из абс. сп.). Действием HBr-газа на ФГ получены следующие II (приведены в-во, выход в %, т. пл. в °С (разл.; из абс. сп.)): **а**, 91, 335—337; **б**, 86, 306—307; в, 61, 304—306; г, 67, 302—303. 0,254 *г* **IIа** при гидрировании над PtO_2 в 80 *мл* абс. CH_3OH + 3 капли NH_4OH дают 1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндоло-[2,3-а]-хинолизин (XVIII), выход 95%, т. пл. 153—154° (испр.; из гексана). Приведены данные УФ-спектра **XVIII**, ИК-спектров **XVI**, **XVII**, **IIв** и **IIг** и кривые УФ-спектров IIа—г. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 36347.

Е. Цветков

67639. О мутаротации лобелина. Эбнётер (Über die Mutarotation des Lobelins. Ebnöther A.), Chimia, 1958, 12, № 3, 84 (нем.)

Удельное вращение р-ров лобелина (I) в органич. р-рителях, в отличие от солей, I изменяется при стоянии. Мутаротация катализируется ионами HO^- и обусловлена перегруппировкой I в *транс*-I, что является результатом рацемизации при кольцевом С-атоме, связанное с фенацильной группой. Строение *транс*-I доказано превращением его в α,α′-дистирилпиперидин. Аналогичную перегруппировку претерпевают алкалоиды лобеланин (II) *нор*-II и N-этил-*нор*-II.

Е. Цветков

67640. Стереохимия алкалоидов болиголова. I. Конгидрин. II. Псевдоконгидрин. Хилл (Stereochemistry of the hemlock alkaloids. I. Conhydrine. II. Pseudoconhydrine. Hill By Richard K.) J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 7, 1609—1611, 1611—1613 (англ.)

I. Установлена абс. конфигурация конгидрина (I). Гофманский распад I приводит к 5,6-эпоксиоктену-1, который при гидролизе и гидрировании дает *эритро*-октандиол-3,4 (II), что доказывает *эритро*-конфигурацию I. Взаимодействием C_2H_5MgJ с 2-формилпиридином получают этил-(пиридил-2)-карбинол, выход 50%, т. кип. 113—117°/18 *мм*, который при гидрировании над Pt в CH_3COOH дает *dl*-I, т. пл. 99,5—100° (из эф.);

[Структурные формулы: I, VIa]

йодметилат N-метил-*dl*-I, т. пл. 182—183° (из CH_3OH). Последний с помощью амберлита IRA-400 переводят в четвертичное основание, которое при гофманском распаде и последующей обработке CH_3J дает йодметилат 1-диметиламино-5,6-эпоксиоктана (III), выход 31%, т. пл. 116,5—117,5° (из эф.-CH_3OH). Гофмановский распад III и расщепление эпоксидного цикла действием $HClO_4$ (1 час, 20° и 30 мин., 50—60°) приводят к октен-1-диолу-5,6 (IV), выход 33%, т. пл. 78—79° (из петр. эф.). IV гидрированием в CH_3OH над Pt превращают в II, т. пл. 99—99,5°. *Цис*-октен-3 (V) получают гидрированием октина-3 в CH_3OH при 2—3 *ат* над катализатором Линдлара, т. кип. 118—119°. **V** при взаимодействии с 30%-ной H_2O_2 и 98%-ной HCOOH (36 час., 20°) и последующей обработке KOH в 50%-ном водн. CH_3OH (24 часа, 20°) дает жидкий *трео*-октандиол-3,4, т. кип. 260° (в бане). 0,22 *г* **V** в 5 *мл* абс. эфира окисляют 0,5 *г* OsO_4 в 10 *мл* эфира (142 часа, в темноте), смесь упаривают, растворяют в 75 *мл* спирта и кипятят 3 часа с 5 *г* Na_2SO_3 в 25 *мл* воды, Os отделяют, из фильтрата получают II.

II. Определена абс. конфигурация при C_5 псевдоконгидрина (VI). При окислении октена-1 $C_6H_5CO_3H$ получают *dl*-1,2-эпоксиоктан (VII), т. кип. 65°/15 *мм*. Последний нагреванием (125°, 36 час., в запаянной трубке) с безводн. $(CH_3)_2NH$ превращают в *dl*-диметиламинооктанол-2 (*dl*-VIII), выход 85%, т. кип. 111—112°/18 *мм*. *dl*-VIII с *l*-дибензоилвинной к-той дает 61,2% *l*-дибензоилтартрата *l*-VIII (IX), т. пл. 158,5—159° (из сп.), $[\alpha]^{21}D$ —87,5 (*с* 4,375; пиридин). Обработкой KOH из IX получают *l*-VIII, выход 70%, т. кип. 115—117°/23 *мм*, $[\alpha]^{21}D$ —15,3° (без р-рителя). Йодметилат *l*-VIII переводят в основание с помощью амберлита IRA-400, последнее при гофманском распаде дает *d*-VII, выход 49%, т. кип. 60—62°/15 *мм*, $[\alpha]^{21}D$ +14,5° (*с* 3,62; сп.). *d*-VII восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире (3 часа, кипение), выход *d*-октанола-2 86%, т. кип. 80—82°/17 *мм*, $[\alpha]^{21}D$ +10,1° (*с* 5,575; сп.); кислый фталат, т. пл. 74,5—75° (из водн. CH_3COOH). Так как *d*-VII имеет конфигурацию *d*-бутанола-2 (Doering W. E., Joung R. W., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2997), относящегося к L-ряду, а **VI** дает при гофманском распаде и последующем гидрировании *d*-**VIII**, асимметрич. центру при $C_{(5)}$ приписана D-конфигурация. Поскольку конфигурация при $C_{(2)}$ известна (Späth E. и др., Ber., 1933, **66**, 591), для **VI** предложена пространственная ф-ла (**VIa**).

Е. Цветков

67641. Общий предшественник конгидрина и *псевдо*-конгидрина. Говиндачари, Раджаппа (A common precusor of conhydrine and *pseudo*conhydrine. Govindachari T. R., Rajappa S.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1306—1307 (англ.)

В результате перегруппировки N-окиси 2-*н*-пропилпиридина (I) образуется смесь 2-(1′-оксипропил)-пиридина (II) (49%) и 2-пропил-5-оксипиридина (III) (2,5%). Так как восстановление II и III приводит соответственно к (±)-конгидрину [(±)-IV] и Ψ-IV, последние можно синтезировать из I. Это дает основание предполагать, что и в растениях **IV** и Ψ-IV также образуются из I. 5 *г* 2-*н*-пропилпиридина, 25 *мл* CH_3COOH и 5 *мл* 30%-ной H_2O_2 нагревают 3 часа при 70° и после добавления 3 *мл* H_2O_2 еще 12 час. при 70°, упаривают в вакууме, растворяют в $CHCl_3$, обрабатывают K_2CO_3, через 16 час. фильтруют, из р-ра получают 4 *г* I, т. кип. 102°/2 *мм*, 3,9 *г* I кипятят 1 час с 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$, избыток $(CH_3CO)_2O$ удаляют, остаток перегоняют при 2 *мм* и нагревают 30 мин. (~ 100°) с 5 *г* KOH в 60 *мл* воды и 40 *мл* спирта, через 12 час. (30°) спирт отгоняют, извлекают $CHCl_3$ 1,9 *г* II, т. кип. 114°/15 *мм*. Щел. р-р подкисляют конц. HCl, подщелачивают NH_4OH, $CHCl_3$ извлекают 0,15 *г* в-ва, из которого после возгонки (150°/2 *мм*) получено 0,1 *г* III, т. пл. 92—93° (из эф.-петр. эф.). 1,9 *г* II гидрируют в 20 *мл* 1 н. HCl при 3,5—4 *ат* над PtO_2, обрабатывают р-ром NaOH и извлекают эфиром 0,8 *г* (±)-IV, т. кип. 120°/20 *мм*, т. пл. 99—100°. Приведены данные УФ-спектра III.

Е. Цветков

67642. Синтез и разделение 3-окси-N-метилизоморфинана. Гейтс, Вебб (The synthesis and resolution of 3-hydroxy-*n*-methylisomorphinan. Gates Marshall, Webb William Gatewood), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1186—1194 (англ.)

Синтезированы 3-окси-N-метилизоморфинан (I) и 3-окси-Δ^6-дегидро-N-метилизоморфинан (II), L-антиподы которых обладают сильным анальгетич. действием, превышающим в 8—10 раз морфин. *Рац*-3-окси-6,7-диметил-Δ^6-дегидро-N-метилизоморфинан (III) в 6 раз активнее, а *рац*-окси-N-метилизоморфинан (IV) и 2-окси-N-метилизоморфинан (V) не активны. 20 *г* 6-бензокси-1,2-нафтохинона в 600 *мл* спирта обрабатывают 9 *мл* $CH_2CNCOOC_2H_5$ и 22 *мл* $(C_2H_5)_3N$, промывают 170 *мл* 10%-ным Na_2CO_3, 200 *мл* воды и 52,5 *г* $K_3[Fe(CN)_6]$ в 200 *мл* воды, фильтрат подкисляют 250 *мл* 6 н. HCl, получен этиловый эфир (6-бензокси-1,2-нафтохинонил-4)-циануксусной к-ты (VI), выход 81%, т. пл. 162,6—163,4° [из этилацетата (ЭА)]. Из

500 *мг* VI с 140 *мг* (в тексте *г реф.*) *о*-фенилендиамина (*о*-ФДА) в 15 *мл* лед. CH_3COOH получено 262 *мг* этилового эфира (3-бензоксибензо-[а]-феназинил-5)-циануксусной к-ты, т. пл. 200,6—201,4° (из лед. CH_3COOH); 11-часовым кипячением 215 *мг* азина с 2 *мл* воды, 13 *мл* лед. CH_3COOH и 2 *мл* конц. H_2SO_4 получено 130 *мг* 3-окси-5-метилбензо-а-феназина, т. пл. 316—320° (разл.; из пиридина); 3-ацетоксипроизводное т. пл. 198,2—199,6° (из CH_3COOH). При нагревании азина с Zn-пылью получен сублимат 5-метилбензо-[а]-феназин. Нагревают 20,7 *г* VI в 200 *мл* спирта с 240 *мл* 10%-ным водн. Na_2CO_3 30 мин., получено 14,9 *г* этилового эфира (6-окси-1,2-нафтохинонил-4)-циануксусной к-ты, т. пл. 210,2—212,6° (разл.; из лед. CH_3COOH); из которого (10 *г* в 60 *мл* спирта) омылением 200 *мл* 10%-ного NaOH 30 мин. получено 82% 6-окси-4-цианометил-1,2-нафтохинона (VII), т. пл. 265—270° (разл.; из CH_3OH-лед. CH_3COOH). Р-р 500 *мл* VII и 280 *мг* *о*-ФДА в 25 *мл* спирта с 4 *мл* конц. HCl кипятят 30 мин., получен 3-окси-5-цианометилбензо-[а]-феназин, т. разл. 271,6—276° (из разб. пиридина); а после 10 час. кипячения 277 *мг* его в 15 *мл* лед. CH_3COOH с 2 *мл* конц. H_2SO_4 и 2 *мл* воды получено 254 *мг* азина, т. разл. 320—325° (не испр.), и небольшое кол-во 3-ацетокси-5-метилбензо-[а]-феназина, т. пл. 198,6—200,2° (из $(CH_3CO)_2O$). 1 *г* **VII** в 15 *мл* абс. диоксана и 10 *мл* бутадиена нагревают в автоклаве 48 час., получено 58% 3-окси-9,10-дикето-13-цианометил-5,8,9,10,13,14-гексагидрофенантрена (**VIII**), т. пл. 287—288° (разл.; из сп.). Аналогично из 2,45 *г* **VII** и 3 *г* 2,3-диметилбутадиена-1,3 за 72 часа получено 61%- 3-окси-6,7-диметил- 9,10- дикето-13- цианометил- 5,8,9,10,13,14-гексагидрофенантрена (IX), т. пл. 272—274° (разл.; не испр.; из CH_3OH). Восстановлением 1 *г* **VIII** в 25 *мл* абс. спирта с 200 *мг* хромита меди (2 часа, 153—160° и 13,5 ат H_2) получено 44% 3-окси-Δ^6-дегидро-10,16-дикетоизоморфинана (X), т. пл. 311—314° (разл.; из CH_3OH; не испр.); аналогично из 1,19 *г* **IX** получено 38% 3-окси-6,7-диметил-Δ^6-дегидро-10,16-дикетоизоморфинана (XI), т. пл. 353—356° (разл.; из сп.; не испр.). 296 *мг* X нагревают с 0,35 *г* KOH и 5 *мл* 100%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 6 *мл* диэтиленгликоля (ДЭГ) 1 час 160—170° и 4 часа 210—215°, получено 45% 3-окси-Δ^6-дегидро-16-кетоизоморфинана (XII), т. пл. 266—268° (из сп.; не испр.), аналогично из **XI** получено 45% 3-окси-6,7-диметил-Δ^6-дегидро-16-кетоизоморфинана, т. разл. 245—247,5° (из сп.). Смесь 10 *г* 6-бром-2-метоксинафталина, 0,5 *г* Cu-бронзы, 8,5 *г* NaOH и 175 *мл* воды встряхивают в автоклаве при 200° 75 мин., получено 70% 6-метоксинафтола-2, который превращен в 5-метокси-1-нитрозонафтол-2, выход 90%, а последний гидрированием над Pd/C переведен в 6-метокси-1,2-нафтохинон (**XIII**) с выходом 87% и т. пл. 141—144° (разл.). Аналогично **VI** из **XIII** получен этиловый эфир (6-метокси-1,2-нафтохинонил-6)-циануксусной к-ты (**XIV**), выход до 95%, т. пл. 160—162° (из ЭА). Омылением 10 *г* **XIV** в 50 *мл* спирта с 50 *мл* 10%-ного NaOH + 50 *мл* воды 25 мин. получен 6-метокси-4-цианометил-1,2-нафтохинон (**XV**), выход технич. 95%, т. пл. 196,4—199° (разл.; из ацетона). Аналогично VIII и IX из **XV** получены 3-метокси-9,10-дикето-13-цианометил- 5,8,9,10,13,14- гексагидрофенантрен (XVI), выход 60%, т. пл. 211—212,6° (из CH_3OH), и 3-метокси-6,7-диметил-9,10-дикето-13-цианометил-5,8,9,10,13,14-гексагидрофенантрен (**XVII**), выход 71%, т. пл. 212,2—214° (из CH_3OH). Аналогично **X** из **XVI** за 4 часа (143—150°, 26 ат H_2) получен 3-метокси-Δ^6-дегидро-10,16-дикетоизоморфинан (**XVII**), выход 59%, т. пл. 266—267,5° (из CH_3OH; не испр.). При метилировании X $(CH_3)_2SO_4$ на холоду получено 62% **XVIII**, а при 50° 82% 3-метокси-Δ^6-дегидро-10,16-дикето-N-метилизоморфинана, т. пл. 167—170° (из разб. сп.); аналогично из **XI** на холоду получено 60% 3-метокси-6,7-диметил-Δ^6-дегидро-10,16-дикетоизоморфинана (**XIX**), т. пл. 274—276,5° (из сп.), а при 50° — 3-метокси-6,7-диметил-Δ^6- дегидро-10,16- дикето-N- метилизоморфинан, т. пл. 179,4—181,8° (из сп.). Аналогично **XVIII** из **XVII** при 41 *ат* получен **XIX**, выход 46%. Аналогично **XII** при 150—155° из **XVIII** получен 3-метокси-Δ^6-дегидро-16-кетоизоморфинан (**XX**), выход 91%, т. пл. 196,3—197,5° (из бзл.). Такое же восстановление **XIX** приводит к 3-метокси-6,7-диметил-Δ^6-дегидро-16-кетоизоморфинану (**XXI**), выход 89%, т. пл. 223—227° (из сп.), спекание 192—194°. 1 *г* **XX** в 175 *мл* толуола упаривают до 125 *мл*, добавляют 96 *мг* NaH и кипятят 1 час, затем добавляют 5,3 *г* CH_3J и кипятят 2 часа, упаривают до 20 *мл*, извлекают 100 *мл* абс. эфира и кипятят 48 час. с 5 *мл* 1 *М* эфирного $LiAlH_4$; получен *рац*-3-метокси-Δ^6-дегидро-N-метилизоморфинан (**XXII**) в виде пикрата, выход 86%, т. пл. 224,5—225,5° (разл.; из сп.); аналогично из **XXI** получен *рац*-3-метокси-6,7-диметил-Δ^6-дегидро-N-метилизоморфинан (**XXIII**), выход пикрата 85%, т. пл. 222,6—224,6° (разл.; из сп.). Р-р **XXII** (из 205 *мг* пикрата) с 7 крупинками KOH, 4 каплями $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 6 *мл* ДЭГ нагревают 3 часа (225°); получен **II**, выход 51%, т. пл. 221—223° (из сп.); йодметилат, т. пл. 220,6—222° (из сп.-ЭА). Аналогично из **XXIII** получено 52% **III**, диморфен, т. пл. 164,4—166,2° и 184,6—186,8° (из бзл.); йодметилат т. пл. 217,4—219° (из сп.-ЭА). 24 *мг* **II** гидрируют с 5 *мг* Pt (из PtO_2) в 15 *мл* спирта, получено 24 *мг* I, т. пл. 217—218,5° (из бзл.-ЭА); йодметилат, т. пл. 224—225,8 (из сп.-ЭА). 1,33 *г* **XXII** в 2 *мл* CH_3OH обрабатывают 1,8 *г* дибензоил-L-(+)-винной к-ты (L-ДБВ) в 2 *мл* CH_3OH, в осадке *d*-**XXII**-L-ДБВ, выход 81%, т. пл. 175—175,5° (из CH_3OH); основание, т. пл. 61—62°, $[\alpha]^{25}D$ +33,9°; пикрат, т. пл. 240,5—242° (разл.; из хлф.-CH_3OH). Извлеченные из фильтрата 786 *мг* основания обрабатывают 1,05 *г* D-(—)-ДБВ; получено 82,5% *l*-**XXII**-D-ДБВ, т. пл. 174—175° (из хлф.-CH_3OH); основание *l*-**XXII**, т. пл. 61,5—63°, $[\alpha]^{25}D$ —34,3°; пикрат, т. пл. 239—241° (из хлф.-CH_3OH). *d*-**II** получен из *d*-**XXII**, выход 76%, т. пл. 166—167,5°, $[\alpha]^{25}D$ +23,4°; *l*-**II** получен из *l*-**XXII**, выход 69%, т. пл. 166—167,5°, $[\alpha]^{25}D$ —26,6°. При обработке 10,16-дикето-Δ^6-дегидроизоморфинана по Хуан — Минлону при 165—170° получен 16-кето-Δ^6-дегидроизоморфинан (**XXIV**), выход 97%, т. пл. 240—242,5° (из бзл.), а гидрированием над Pt получен 16-кетоизоморфинан (**XXV**), т. пл. 208—210°. Из 13 *г* **XXV** в 300 *мл* толуола при кипячении 2 часа с 1,5 *г* NaH, а затем с 10 *мл* CH_3J 30 мин., получено 14,2 *г* технич. 16-кето-N-метилизоморфинана (**XXVI**), т. пл. 117,5—118,5° (из циклогексана (ЦГ) — CH_3OH). При нитровании 13,5 *г* **XXVI** в 25 *мл* лед. CH_3COOH р-ром 65 *мл* дымящей HNO_3 в 40 *мл* CH_3COOH 20 час. получены: 50% 3-нитро-(т. пл. 241—242°), 16,5% 2-нитро-(т. пл. 188—189,5°) и 10% 1-нитро-**XXVI** (т. пл. 227,5—229,5°), из которых восстановлением $N_2H_4 \cdot H_2O$ со скелетным Ni соответственно получены: 3-амино-(т. пл. 207,5—211° (из ЭА)), 2-амино- (т. пл. 188—190° (из ЭА-CH_3OH)) и 1-амино-**XXVI**, выход 81%, т. пл. 229,5—231,5° (из ЭА-сп.). Последние обработкой $LiAlH_4$ превращены соответственно в 3-(т. пл. 124—124,5° (из ЦГ)), 2- (т. пл. 125—127° (из ЭА-ЦГ)) и 1-амино-N-метилизоморфинан (пикрат, т. пл. 198—199° (из CH_3OH)), из которых обработкой $NaNO_2$ в 3 н. H_2SO_4 с последующим гидролизом в H_2SO_4 (1 : 1) при 60° (с активированным углем норит) получены соответственно 90% I, 309 *мг* **V** (из 550 *мг*), т. пл. 181—182,5°, и 97% **IV**, т. пл. 201—202° (из бзл.). Аналогично **XXII** *рац*-I разложен на оптич. антиподы с L-(+)-ДБВ, выпадает осадок *d*-I-L-(+)-ДБВ, выход 89%, т. пл. 156—158° (разл.; из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —46,6°; основание т. пл. (двойная) 90—95° и 171—172,5° (из бзл.-ЦГ), $[\alpha]^{25}D$

+55,5°; йодметилат, т. пл. 255—258° (разл.; из сп.); йодгидрат, т. пл. 154—156° (из воды). Из фильтрата с D-(−)-ДБВ получен *l*-I-D-(−)-ДБВ, выход 87%, $[\alpha]^{25}D$ +47,9°; основание, т. пл. (двойная) 110 и 171—173°, $[\alpha]^{25}D$ −53,8°; йодметилат, т. пл. 255—257,5° (разл.; из бзл.-ЦГ); йодгидрат, т. пл. 153—156° (из воды).

Л. Шахновский

67643. **О наркотолине в опии. Лабенский А. С.,** Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 2, 323—324

Доказано наличие наркотолина (I) в опии в кол-ве ⩾0,03%. Из водн. подкисленных маточных р-ров от выделения морфина, содержащих смесь фенольных оснований, при нейтр-ции в произ-ве получают «нейтральную морфинную смолу». Из 100 *г* последней при экстракции $CHCl_3$ получено ∼25 *г* в-ва, которое хроматографировали на Al_2O_3 из $CHCl_3$. При вымывании смесью $CHCl_3$ и 2—3% CH_3OH получен **I**.

Н. Корецкая

67644. **Синтез (±)-кребанина. Говиндачари, Нагараджан, Рамадас** (Synthesis of (±)-crebanine. Govindachari T. R., Nagarajan K., Ramadas C. V.), J. Chem. Soc., 1958, March, 983—985 (англ.)

18 *г* 2,3-диметокси-6-нитробензальдегида восстанавливают с помощью $Al(OC_3H_7\text{-}изо)_3$ в *изо*-C_3H_7OH, выход 2,3-диметокси-6-нитробензилового спирта (I) 16 *г*, т. пл. 91—91,5° (из сп.). 10 *г* I прибавляют (0°) к 20 *мл* $SOCl_2$, кипятят 30 мин., выливают в 200 *г* льда, выход 2,3-диметокси-6-нитробензилхлорида 12 *г*, т. пл. 132° (из бзл.-петр. эф.). 10 *г* последнего кипятят с KCN в водн. спирте, выход 2,3-диметокси-6-нитробензилцианида (II) 5 *г*. 5 *г* II в 6 *мл* CH_3OH насыщают HCl-газом, затем гидролизуют, выход 2,3-диметокси-6-нитрофенилуксусной к-ты (III) 2 *г*, т. пл. 181,5° (из бзл.). Хлорангидрид III (из 0,5 *г* III) в 15 *мл* C_6H_6 прибавляют к 0,5 *г* гомопиперониламина в 5 *мл* C_6H_6, подщелачивают, через 12 час. (0°) получают 0,8 *г* N-(2,3-диметокси-6-нитрофенилацетил)-3,4-метилендиоксифенилэтиламина (IV), т. пл. 195° (из сп.). 0,5 *г* **IV**, 0,8 *г* PCl_5 в 7 *мл* $CHCl_3$ оставляют стоять 72 часа, выход 1-(2,3-диметокси-6-нитробензил)-6,7-метилендиокси-3,4-дигидроизохинолина (V) 0,15 *г*, т. пл. 169° (из CH_3OH); йодметилат, т. пл. 192° (разл.; из сп.). 1,7 *г* йодметилата V в 65 *мл* CH_3OH гидрируют 2 часа над 0,15 *г* PtO_2 при ∼4 *ат*, после подщелачивания NaOH, экстракции эфиром и обработки HCl получают 0,65 *г* дихлоргидрата 1-(2,3-диметокси-6-амино)-2-метил-6,7-метилендиокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (VI), т. пл. 224° (разл., из сп.-эф.). 0,6 *г* VI в 10 *мл* 2 н. H_2SO_4 и 10 *мл* CH_3OH диазотируют (0°) 0,15 *г* $NaNO_2$ в 2 *мл* воды, через 1 час прибавляют 0,2 *г* Cu-порошка, перемешивают 30 мин. при 20° и 30 мин. при 100°, прибавляют 1 *г* Zn-пыли и 2 *мл* конц. HCl и нагревают 20 мин., (±)-кребанин (VII) выделяют в виде йодгидрата, выход 0,1 *г*, т. пл. 250° (разл., из CH_3OH), VII, т. пл. 123—123,5° (из петр. эф.). Обработкой $ClCOOC_2H_5$ в присутствии KOH VII превращают в 8-(2-N-карбэтокси-N-метиламиноэтил)-1,2-диметокси-5,6-метилендиоксифенантрен (VIII), т. пл. 125° (из эф.-петр. эф.), идентичный VIII, полученному из природного VII. Гомопиперониламин обрабатывают хлорангидридом *о*-гомовератровой к-ты (из 2 *г* к-ты), выход N-(2,3-диметоксифенилацетил)-3,4-метилендиоксифенилэтиламина 2,5 *г*, т. пл. 100—101° (из CH_3OH). Последний кипячением с $POCl_3$ в толуоле (2 часа) переводят в 1-(2,3-диметоксибензил)-6,7-метилендиокси-3,4-дигидроизохинолин (IX) и последующим гидрированием в 1-(2,3-диметоксибензил)-6,7-метилендиокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин; йодгидрат, т. пл. 196—197° (из сп.-эф.). Йодметилат **IX** восстановлением над PtO_2 превращают в 1-(2,3-диметоксибензил)-2-метил-6,7-метилендиокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин; йодгидрат, т. пл. 175—176° (из сп.-эф.). Приведены УФ-спектры VII, йодгидрат VII и VIII.

Е. Цветков

67645. **Изучение бискоклауриновых алкалоидов. Томита** (Tomita Masao), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1956, 14, № 10, 604—610 (японск.)

Обзор. Классификация бискоклауриновых алкалоидов (БА). Расщепление БА по Гофману, озонолиз метиновых оснований, расщепление Na в жидком NH_3, дегидратация. Строение БА, синтез, лечебные свойства. Библ. 7 назв.

Н. Шведов

67646. **Новый синтез *dl*-вазицина и его метоксианалога. Саутуик, Казанова** (A new synthesis of dl-vasicine and a methoxy analog. Southwick Philip L., Casanova Joseph, Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1168—1173 (англ.)

2,85 моля *о*-нитротолуола (I), 2,39 моля N-бромсукцинимида и 1,5 *г* $(C_6H_5CO)_2O_2$ в 600 *мл* CCl_4 кипятят 18 час., фильтруют, р-ритель отгоняют, прибавляют 1,5 моля $(CH_2)_6N_4$ в 750 *мл* $CHCl_3$, кипятят 3 часа, выход соли *о*-нитробензилбромида · $(CH_2)_6N_4$ 44% (считая на I). 0,138 моля последней суспендируют в 300 *мл* воды, насыщ. SO_2, при охлаждении пропускают 20 мин. SO_2, через 1 час отфильтровывают *о*-нитробензиламинометилолсульфит (II), выход 85%, т. пл. 135°. 0,1 моля II в 40 *мл* 25%-ной HCl перегоняют с паром 1 час, выход хлоргидрата (ХГ) *о*-нитробензиламина (III) 50%, т. пл. 246—248°. Аналогично из 172 *г* 3-метил-4-нитроанизола получают 207 *г* неочищ. 2-нитро-5-метоксибензилбромида (IV), т. пл. 112—114° (из CCl_4), последний обрабатывают $(CH_2)_6N_4$ в $CHCl_3$, получают 110 *г* IV и 116 *г* **IV** · $(CH_2)_6N_4$, т. пл. 170° (разл.). **IV** · $(CH_2)_6N_4$ действием SO_2 и последующей обработкой 25%-ной HCl превращают в ХГ 2-нитро-5-метоксибензиламина (V), т. пл. 201,5—203° (разл.), основание V, т. пл. 88—89°; N-(2-нитро-5-метоксибензил)-N′-фенилтиомочевина, т. пл. 158,5—159° (из сп.). Смешивают основание III (из 20,4 *г* III) и 11,4 *г* $CH_2{=}CHCOOC_2H_5$ в 100 *мл* абс. спирта, через 12 час. (20°) спирт удаляют, остаток растворяют в абс. эфире и обрабатывают HCl-газом, выход ХГ этилового эфира β-(*о*-нитробензиламино)-пропионовой к-ты (VI) 81,4%, т. пл. 138,5—139° (из абс. сп.). Аналогично основание V превращают в ХГ этилового эфира β-(2-нитро-5-метоксибензиламино)-пропионовой к-ты (VII), выход неочищ. основания **VII** 99%, т. пл. **VII** 106,5—107° (из абс. сп.). Основание **VI** (из 0,05 моля VI) нагревают 1,5 часа с 0,15 моля $C_2H_5OCOCOCl$, прибавляют охлажд. р-р 0,3 *г-атома* Na в 80 *мл* абс. спирта при < 10°, через 30 мин. (20°) смесь выливают в 300 *мл* горячей воды и прибавляют 60 *мл* конц. HCl, выход 1-(*о*-нитробензил)-4-карбэтокси-2,3-диоксопирролидина (VIII) 76,5%, т. пл. 183—184° (из сп.). Аналогично основание VII дает 1-(2-нитро-5-метоксибензил)-4-карбэтокси-2,3-диоксопирролидин (IX), выход 76%, т. пл. 167,5—168° (из 80%-ного сп.). 0,05 моля **VIII**, 15 *мл* 48%-ной HBr и 100 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 65 мин., смесь выливают в 400 *г* льда, экстрагируют $CHCl_3$, выход 1-(*о*-нитробензил)-2,3-диоксопирролидина (X) 50%, т. пл. 124—125° (из бзл.) (выход **X** при гидролизе VIII HCl-к-той 57%); анил, т. пл. 178,5—179° (разл.; из абс. сп.). **IX** гидролизуют HCl-к-той, выход 1-(2-нитро-5-метоксибензил)-2,3-диоксопирролидина 39%, т. пл. 139—140,5° (из хлф.-петр. эф.); анил, т. пл. 176,5—178° (из сп.). 0,0256 моля X в 100 *мл* абс. спирта прибавляют к охлажд. суспензии 0,081 моля 98%-ного $NaBH_4$ в 25 *мл* абс. спирта, через 24 часа (20°) р-ритель удаляют, остаток обрабатывают 100 *мл* 25%-ной HCl и экстрагируют $CHCl_3$, выход 1-(*о*-нитробензил)-3-окси-2-оксопирролидина (XI) 57,3%, т. пл. 147—148° (возогнан при 1 μ; из абс. CH_3OH). Аналогично получают 1-(2-нитро-5-метокси-

бензил)-3-окси-2-оксопирролидин (**XII**), выход 86,2%, т. пл. 150—151° (из абс. CH_3OH). 0,74 *г* **XI**, 1,5 *г* Fe-опилок и 18 *мл* 50%-ной CH_3COOH нагревают (~100°), 1 час, выход *dl*-вазицина (**XIII**) 91%, т. пл. 209—210° (возогнан при 1 μ; из абс. CH_3OH; разл.); ХГ, т. пл. 206—208° (разл.). **XII** при аналогичной обработке дает *dl*-6-метоксивазицин (**XIV**), выход 59%, т. пл. 223—224° (возогнан при 1 μ; из сп.). При восстановлении X над PtO_2 получить **XIII** не удалось. Приведены УФ- и ИК-спектры **XIII** и **XIV**. Е. Цветков

67647. **Получение и некоторые свойства 2-карбометокси-N-метилгранатонина. Финдли** (A preparation and certain properties of 2-carbomethoxy-N-methylgranatonine. Findlay Stephen P.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 3, 391—394 (англ.)

Конденсацией монометилового эфира β-кетоглутаровой к-ты (I) с CH_3NH_2 и глутаровым альдегидом (II) синтезирован рацемич. 2-карбометокси-N-метилгранатонин (3-кето-2-карбометокси-9-метил-9-азабицикло-[3,3,1]-нонан) [(±)-III]. По физ. свойствам и ИК- и УФ-спектрам (приведены цифровые данные) (±)-III сходен с 2-карбометокситропиноном [(±)-IV] и, по-видимому, представляет собой смесь кетонной и енольной форм. Йодметилат (±)-III [(±)-IIIa] не изменяется при действии водн. K_2CO_3 и легко отщепляет HJ, что, по мнению автора, объясняется образованием внутренней соли. Расщеплением (±)-III получен (+)-III,

(±)-IIIa; (+)-IIIa R=COOCH₃, R'=H; б R=H, R'=COOCH₃

для которого по аналогии с (+)-IV предложена стереохим. ф-ла [(+)-IIIa или б]. К 10 *г* $CH_3NH_2 \cdot HCl$ в 25 *мл* 4 н. NaOH и 850 *мл* воды последовательно прибавляют р-р I (из 13,5 *г* β-кетоглутарового альдегида и 100 *мл* абс. CH_3OH) и 40 *г* 25%-ного водн. р-ра II, оставляют на 24 часа при ~20°, к фильтрату прибавляют 6 н. H_2SO_4 (до pH 4), 50 *г* Na_2SO_4 и 15 *г* $NaHCO_3$ и экстрагируют $CHCl_3$, из остатка после отгонки $CHCl_3$ кипящим лигроином экстрагируют (±)-III, выход 24%, т. пл. 97,3—101,8° (после сублимации при 90°/1 *мм*); гидрат (±)-III · 1,5H_2O (получен прибавлением 1 *мл* воды к р-ру 1 *г* (±)-III в 5 *мл* ацетона), т. пл. 98—100,5°; пикрат, т. пл. 207° (из CH_3OH); (±)-IIIa, т. пл. > 300°. 4,84 *г* (±)-III и 3,31 *г* L-винной к-ты в 12 *мл* воды выдерживают несколько дней при ~ 20° и отфильтровывают L-битартрат (+)-III, $C_{15}H_{23}NO_9 \cdot 2H_2O$, выход 0,95 *г*, $[\alpha]^{20}D$ +43,4° (*c* 2; вода). Л. Нейман

67648. **Некоторые производные меркаптокофеина и меркаптотеобромина. Бердичевский Э. Г., Рачинский Ф. Ю., Новоселова Е. К.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 3, 689—692

Синтезированы 8 производных меркаптопурина, из них 6 получены впервые. К суспензии 10 *г* 8-бромкофеина в 25 *мл* безводн. спирта при перемешивании и охлаждении прибавляли 50 *мл* 8%-ного р-ра NaHS в спирте. Смесь кипятили до исчезновения запаха H_2S. Получено 7,3 *г* 1,3,7-триметил-2,6-диокси-8-меркаптопурина, т. разл. ~ 250°. Аналогично получен 3,7-диметил-2,6-диокси-8-меркаптопурин, выход 68%, т. разл. ~ 260°. К р-ру 10 *г* натриевой соли 8-меркаптокофеина (I) в миним. кол-ве воды прибавлен 1 *экв* 0,1 н. р-ра J_2. Получено 7,7 *г* дикофеина-дисульфида, т. разл. ~ 200°. Аналогично получен дитеобромин-дисульфид, выход ~ 82%, т. разл. ~ 285°. Из 10 *г* I и 10 *г* $ClCH_2CH_2OH$ (2 часа при 120°) получено 8,5 *г* 1,3,7-триметил-2,6-диокси-8-тиопуринэтанола, т. пл. 120—122°. Также получен 3,7-диметил-2,6-диокси-8-тиопуринэтанол, выход 73%, т. пл. 216—218°. 10 *г* **I**, 3,2 *г* $ClCH_2CH_2NH_2$, 556 *мл* спирта нагревали 5 час. при 100°, после охлаждения в реакционную массу пропускали HCl-газ. Получено 10 *г* хлоргидрата 1,3,7-триметил-2,6-диокси-8-тиопуринэтиламина, т. разл. 249°. Тем же методом получен хлоргидрат 3,7-диметил-2,6-диокси-8-тиопуринэтиламина, выход ~ 32%, т. возг. ~ 240° (разл.). Т. Платонова

67649. **Калебасс-кураре** *Piaroa Indians*. **Превращение С-курарина-I в С-курарин-III. Цюрхер, Седер, Бокелхейд** (Calabash curare of the piaroa indians. Conversion of C-curarine-I to C-curarine-III. Zürcher A., Ceder O., Boekelheide V.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 6, 1500—1504 (англ.)

Из 650 *г* калебасс-кураре экстракцией и хроматографированием на целлюлозе выделены в виде хлоридов С-курарин-I (I) (выход 2,8 *г*), С-токсиферин-II (выход 1 *г*), С-курарин-III (II) (выход 0,15 *г*), С-дигидротоксиферин (выход 0,05 *г*) и в виде пикратов каракурин-II (выход 0,045 *г*) и С-флуокуринин (выход 0,1 *г*). 0,104 *г* I в 10 *мл* конц. HCl (фиолетовый р-р) при стоянии (94 часа, 20°) образует смесь в-в (желтого цвета), из которой хроматографированием на целлюлозе выделено 6,9 *мг* **II**, β-антрахинонсульфонат, т. пл. 308—310° (разл.). Приведены данные УФ-спектров **I** и **II**. Е. Цветков

67650. **Алкалоиды** *Ormosia panamensis* Benth. **и родственных видов. Ллойд, Хорнинг** (Alkaloids of Ormosia panamensis Benth. and related species. Lloyd H. A., Horning E. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 6, 1506—1510 (англ.)

Из семян *O. panamensis* Benth. и *O. jamaicensis* Urb. экстракцией и хроматографированием выделены описанный ранее (Hess K., Merk F., Ber., 1919, **52**, 1976) ормозинин (I) и новые алкалоиды ормозанин (II) и панамин (III), имеющий состав $C_{20}H_{33}N_3$. С помощью хроматографии на бумаге обнаружен также ряд соединений неустановленного строения. **I**, т. пл. 219—220° (из этилацетата), $[\alpha]^{25}$ 436 + 16,0°, $[\alpha]^{25}$ 589 + 8,9° (*c* 1,29; хлф.); дипикрат, т. пл. 146—148°, разлагается при перекристаллизации. **I** содержит NH- и NCH_3-группы и поглощает 1 моль H_2 при гидрировании над PtO_2 в разб. HCl (к-те) с образованием некристаллизующейся смеси; **II**, т. пл. 167—168° (из этилацетата) $[\alpha]^{25}$ 436 + 2,4°, $[\alpha]^{25}$ 589 + 3,3° (*c* 1,04; хлф.); дийодгидрат, т. пл. 249° (разл., из воды). **II** не гидрируется, по ИК-спектрам и определению активного H содержит 2NH-группы. **III**, гидрат, т. пл. 38—40° (из водн. сп.) $[\alpha]^{25}_{436}$ —21,3°, $[\alpha]^{25}_{589}$ —11° (*c* 0,928; сп.); диперхлорат, т. пл. 283—285° (из CH_3OH-эф.); дипикрат, т. пл. 237° (разл.;из ацетона-сп.). **III** с избытком CH_3J дает йодгидрат йодметилата N-метил-III (**IV**), т. пл. 206—208° (из сп.). **III** не гидрируется, содержит NH- и NCH_3-группы. 1 *г* гидрата **III** в 70 *мл* 20%-ной CH_3COOH и 5 *мл* 37%-ного CH_2O гидрируют 15 час. над Pd/C, выход N-метил-III, 0,75 *г*, т. пл. 101—102° (возгонка в вакууме), $[\alpha]^{25}$ 436 + 19,1°, $[\alpha]^{25}$ 589 + 5,3° (*c* 0,175; сп.); дипикрат, т. пл. 130—134° (разл., из этилацетата); диперхлорат, т. пл. 178—179° (из CH_3OH); йодметилат (**V**), т. пл. 201—202° (из CH_3OH-эф.), последний получают также при действии 40%-ной NaOH на **IV**. **V** с HJ дает **IV**. При окислении **III** воздухом (24 часа, 60—80°) образуется нерастворимое в эфире в-во, по-видимому, окись третичного амина, выход 10—15%, обладает гипотенсивным действием (на собаках). Аналогичный, но неактивный продукт получен при окислении **III** H_2O_2. Е. Цветков

67651. **Составные части** *Rhizoma Nupharis*. **XIII. Синтез нуфарана. Арата, Судзуки, Ито** (Arata Yoshio, Suzuki Tetsuo, Ito Ryoji), Канадзава дайгаку якугакубу кэнкю нэмпо, Annual Rept Fac. Pharmacy Kanazawa Univ., 1957, **7**, 49—51 (японск.; рез. англ.)

Осуществлен синтез нуфарана (I) — продукта превращения алкалоида дезоксинуфаридина (РЖХим, 1958, 14662). На основании сравнения ИК-спектров показано, что I идентичен 2,6,10-триметилдодекану (II), полученному при р-ции псевдоионона (III) с C_2H_5MgJ с последующим восстановлением образующегося продукта. 5 *г* ангидронуфарандиола (см. ссылку ранее) кипятят 18 час. с 50 *мл* 47%-ной HBr, разбавляют водой, извлекают эфиром, разгонкой выделяют 5,2 *г* дибромнуфарана (IV), т. кип. 148—149°/1 *мм*. Гидрирование 3 *г* IV в 30 *мл* 10%-ного спирт. KOH в присутствии 1 *г* 5%-ного Pd/C дало 1,8 *г* I, т. кип. 152—155°/35 *мм*. К C_2H_5MgJ (из 2 *г* Mg и 6 *г* C_2H_5J) в 100 *мл* сухого эфира добавляют 7,5 *г* III, кипятят 30 мин., разлагают льдом, разб. HCl, извлекают эфиром, разгонкой выделяют 5 *г* продукта с т. кип. 95—105°/1 *мм*, гидрирование которого в 50 *мл* абс. спирта с 5%-ным Pd/C дало 5 *г* смеси II с триметилдеканолом. 4 *г* смеси обрабатывают кусочками Na, нагревают 6 час. на водяной бане, разгонкой выделяют 1,5 *г* I, т. кип. 125—131°/27 *мм*. Сообщение XII см. РЖХим, 1958, 39786.

Л. Яновская

67652. Синтезы в ряду каротиноидов. Ислер, Гюкс, Линдлар, Монтавон, Рюэгг, Ризер, Соси, Швитер (Synthesen in der Carotinoidreihe. Isler O., Guex W., Lindlar H., Montavon M., Ruegg R., Ryser G., Saucy G., Schwieter U.), Chimia, 1958, 12, № 3, 89—90 (нем.)

Описан новый метод удлинения цепи каротиноидных соединений на 6 углеродных атомов: $CH{\equiv}CH + CHOC(CH_3){=}CHOC_2H_5$ (I) $\rightarrow CH{\equiv}CC(CH_3)CH_2CH(OC_2H_5)_2$ (II). При использовании I и β-C_{19}-альдегида (РЖХим, 1957, 4553) синтезирован β-*апо*-каротиналь-4 (III). Последующей конденсацией III с виниловым эфиром получен β-*апо*-каротиналь-3, а взаимодействием последнего с пропениловым эфиром получен β-*апо*-каротиналь-2. Из дегидроапокаротиналя-2 синтезированы γ-каротин и к-та «C_{37}». Диацеталь продукта конденсации I и II использован в синтезе ликопина (РЖХим, 1957, 15517). Бисдегидро-*ретро*-C_{19}-альдегид, полученный из β-ионона и II, использован в синтезе кантаксантина (РЖХим, 1957, 15515).

Г. Воробьева

67653. Синтезы в области каротиноидов. Ислер, Монтавон (Synthèses dans le domaine des caroténoides. Isler O., Montavon M.), Chimia, 1958, 12, № 1, 1—17 (франц.)

Обзор. Библ. 25 назв.

Л. А.

67654. Синтез гомологов каротина. Сурматис, Марик, Офнер (Synthesis of carotene homologs. Surmatis Joseph D., Maricq Jean, Ofner Alfred), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 157—162 (англ.)

По принципу построения цепи β-каротина (I) (РЖХим, 1957, 4553) синтезированы его гомологи — углеводороды C_{41}, C_{42} и C_{46}. К охлажд. до т-ры —20° смеси 576,1 *г* 4-(2,6-диметил-6-этилциклогексен-(1-ил)-бутен-3-она-2, 685 *г* $ClCH_2COOC_2H_5$ и 216 *мл* CH_3OH прибавляют 377 *г* CH_3ONa (2 часа, от —5 до —10°) при перемешивании, через 1 час (0°) вводят р-р 278 *г* NaOH в 1980 *мл* CH_3OH (~ 20°), затем 5 *л* воды, извлекают петр. эфиром 4-(2,6-диметил-6-этилциклогексен-1-ил)-2-метилбутен-2-аль-1 (II), выход 83,7%, т. кип. 110°/0,35 *мм*, $n^{25}D$ 1,5112. Смесь 292 *г* II, 40 *мл* C_2H_5OH, 240 *г* $CH(OC_2H_5)_3$ и 0,3 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2OH$ перемешивают 4 часа (20—25°). Через 12 час. к ацеталю II прибавляют р-р 4 *г* $ZnCl_2$ в 240 *мл* CH_3COOH, затем 112 *г* $CH_2{=}CHOC_2H_5$ (5—10°, 1 час), перемешивают 12 час. (5—10°); эфироацеталь без выделения обработкой р-ром 160 *г* CH_3COONa в 120 *мл* воды и 1 *л* CH_3COOH (95—100°, 3 час.) переводят в 6-(2,6-диметил-6-этилциклогексен -1-ил)-4 -метилгексадиен -2,4 -аль-1 (III), выход 76%, т. пл. 49—50° (из петр. эф.). Ацеталь III, приготовленный из 50 *г* III (как ацеталь II), конденсируют с 29 *мл* $C_2H_5OCH{=}CHCH_3$ в присутствии $ZnCl_2$ и CH_3COOH в эфироацеталь, который переводят (как при синтезе III) в 8-(2,6-диметил-6-этилциклогексен-1-ил)-2,6-диметилоктатриен-2,4,6-аль-1 (IV), выход 45%, т. пл. 39—40° (из петр. эф.). Методом Ислера (см. ссылку выше) получают 4,8-диметил-10-(2,6,6-триметилциклогексен-1-ил)-декатриен-4,6,8-ин-1-ол-3 (V), выход 80%, т. кип. 100°/0,025 *мм*, $n^{25}D$ 1,5750. К р-ру C_2H_5MgBr (из 5 *г* Mg) прибавляют р-р 27 *г* V в 50 *мл* эфира, нагревают 3 часа и приливают 26,5 *г* IV в 10 *мл* эфира, получают 1-(2,6-диметил-6-этилциклогексен-1-ил)-18-(2,6,6-триметилциклогексен-1-ил)- 3,7,12,16-тетраметилоктадекагексаен-2,4,6,12,14,16-ин-9- диол-8,11 (VI), воскообразный, выход колич. Р-р неочищ. VI в 400 *мл* этилацетата и 80 *мл* C_2H_5OH обрабатывают 40 *мл* 6 н. HCl в спирте, через 12 час. (0°) получают 1-(2,6-диметил-6-этилциклогексен-1-ил)-18-(2,6,6 -триметилциклогексен-1-ил)-3,7,12,16-тетраметилоктадекаоктаон-1,3,5,7,11,13,15,17-ин-9 (VII); выход 70%, т. пл. 142° (из этилацетата). При гидрировании VII в *н*-гексане в присутствии Pd-катализатора Линдлара образуется *цис*-1-(2,6 -диметил-6 -этилциклогексен-1 -ил)-18 -(2,6,6-триметилциклогексен-1-ил)-3,7,12,16- тетраметилоктадеканонаен-1,3,5,7,9,11,13,15,17 (VIII), который нагреванием (16 час., 90°) превращен в *транс*-изомер, выход 70%, т. пл. 168° (из бзл.+ CH_3OH). К $({\equiv}CMgBr)_2$ (из 12 *г* Mg) прибавляют р-р 60 *г* IV в 150 *мл* эфира, кипятят 2 часа, получают 1,18-*бис*-(2,6-диметил-6-этилциклогексен-1-ил-)-3,7,12,16-тетраметилоктадекагексаен-2,4,6,12,14,16-ин-9-диол-8,11, выход (неочищ.) 63 *г*, который последовательно (как VI в VII и VIII) превращают в 1,18-*бис*-(2,6-диметил-6-этилциклогексен-1-ил)-3,7,12,16-тетраметилоктадекаоктаен-1,3,5,7,11,13,15,17-ин-9, выход 64%, т. пл. 128° (из этилацетата), и далее в *цис*-1,18-*бис*-(2,6-диметил-6-этилциклогексен-1-ил)-3,7,12,16-тетраметилоктадеканонаен-1,3,5,7,9,11,13,15,17 (IX), который нагреванием в *н*-гексане превращают в *транс*-IX, выход 75,8%, т. пл. 162°. Из 4-(2,6-диметил-6-изобутилциклогексен-1-ил)-бутен-3-она-2 и $ClCH_2COOC_2H_5$ (как II) получают 4-(2,6-диметил-6-изобутилциклогексен-1-ил)-2-метилбутен-2-аль-1, выход 67,7%, т. кип. 117°/0,45 *мм*, $n^{25}D$ 1,506, который (как II в III и IV) превращен в 6-(2,6-диметил-6-изобутилциклогексен-1-ил)-4метилгексадиен-2,4-аль-1 (X), выход 78,6%, т. пл. 55—56° (из петр. эф.) и далее в 8-(2,6-диметил-6-изобутилциклогексен-1-ил)-2,6-диметилоктатриен-2,4,6-аль-1 (XI), выход 70%, т. кип. 110°/0,025 *мм*, $n^{25}D$ 1,5795. Взаимодействием $({\equiv}CMgBr)_2$ (из 12 *г* Mg) и 65 *г* XI получают 1,18-*бис*-(2,6-диметил-6-изобутилциклогексен-1-ил)-3,7,12,16-тетраметилоктадекагексаен-2,4,6,12,14,16-ин-9-диол-8,11, выход (неочищ.) 68 *г*, а из него (как описано выше) — 1,18-*бис*-(2,6-диметил-6-изобутилциклогексен-1-ил)-3,7,12,16 -тетраметилоктадекаоктаен-1,3,5,7,11,13,15,17-ин-9, выход 61%, т. пл. 154° (из этилацетата), и далее *транс*-1,18-*бис*-(2,6-диметил-6-изобутилциклогексен - 1-ил)-3,7,12,16 - тетраметилоктадеканонаен-1,3,5,7,9,11,13,15,17 (XII), выход 80%, т. пл. 164° (из бзл.+ CH_3OH). Приведены кривые УФ- и ИК-спектров *цис*- и *транс*-I, *транс*-VIII, IX и XII, данные УФ-спектров III, IV, VIII, IX, X, XI и XII, а также данные о растворимости I, VIII, IX и XII в различных р-рителях. По биологич. активности VIII и IX уступают I (приведены данные); XII неактивен.

Г. Воробьева

67655. Синтез *dl*-7-метилтокола (η-токоферола). Пендзе, Каррер (Synthese des *d,l*-7-Methyltocols (η-Tocopherol). Pendse H. K., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1958, 41, № 2, 396—401 (нем.)

Конденсацией метилгидрохинона (I) с фитолом (II) получен *d,l*-7-метилтокол (III). Строение III доказано образованием 2,5-диметилгидрохинона при нагревании

III (375—385°, 2—3 часа), а также спектрами нитропроизводного III, продукта сочетания III с диазотированным *о*-дианизидином (приведены данные). Смесь 5 *г* I, 5 *г* II, 50 *мл* C_6H_6 и 50 *мл* безводн. HCOOH кипятят 4 часа (ток N_2), отгоняют C_6H_6 в вакууме, прибавляют 300 *мл* воды, извлеченный эфиром продукт р-ции нагревают с 100 *мл* 4%-ного р-ра C_2H_5ONa (1 час, атмосфера N_2), разбавляют водой, извлекают III эфиром и хроматографируют из петр. эфира на Al_2O_3 с вымыванием C_6H_6 и CH_3OH + эфир (1 : 4), получают 9 *г* масла, которое переводят в ацетат (IV) действием $(CH_3CO)_2O$ и пиридина (24 часа, ~ 20°, затем 1 час, 60°), выход IV 7,1 *г*, т. кип. 175—185°/0,01 *мм*. Кипячением 1 *г* IV (1 час, атмосфера N_2) с р-ром 7,2 *г* KOH в 40 *мл* CH_3OH получают III, выход 0,75 *г*, т. кип. 170—180°/0,001 *мм*; *n*-нитрофенилуретан III, $C_{34}H_{50}O_5N_2$, т. пл. 86—87°; аллофанат III, $C_{29}H_{48}O_4N_4$, т. пл. 148—149° (оба из CH_3OH). При взаимодействии 2-окси-5-бензилокситалуола и II в присутствии $ZnCl_2$ (Jacob A. и др., J. Chem. Soc., 1940, 327) также образуется III, по-видимому, одновременно с 8-метилтоколом.

Г. Воробьева

67656. Синтез витамина K_2 и его изопренологов. Предварительное сообщение. Ислер, Рюэгг, Шопар, Винтерштейн, Висс (Synthese von Vitamin K_2 und isoprenologer Verbindungen. Isler O., Rüegg R., Chopard-dit-Jean L. H., Winterstein A., Wiss O.), Chimia, 1958, 12, № 2, 69 (нем.)

Взаимодействием описанных ранее (РЖХимБх, 1955, 3779) фарнезил- и геранилкетонов с C_2H_2 и последующим частичным гидрированием тройной связи получены изопренологи линалоола с 15, 20, 25, 30 и 35 С-атомами. Конденсацией последних с 2-метилнафтогидрохиноном-1,4 и последующим окислением они превращены в замещ. нафтохиноны (ЗНХ) с повторяющимся *m* раз изопреновым звеном боковой цепи. Для ЗНХ приводятся значение *m*, конфигурация, т. пл. (для жидких в-в $n^{20}D$) и т. пл. дигидроацетата в °C): 1, *транс*, 53, 50; 2, полностью *транс*, —, 1,5588, 42; 3, полностью *транс*, 35, 35; 3, Δ^2-моно-*цис*, —, 1,5550, —; 3, Δ^3-моно-*цис*, —, 1,5548, —; 4, полностью *транс*, 39, 33; 5, полностью *транс*, 50, 50; 5, Δ^2-моно-*цис*, —, 1,5454, —; 5, Δ^5-моно-*цис*, —, 1,5448, —; 6, полностью *транс*, 54, 57. *Транс*-ЗНХ с $m = 6$ идентичен с витамином K_2; *транс*-ЗНХ с $m = 5$ идентичен с гомологом витамина K_2, найденным авторами в гниющей рыбьей муке. Биологич. активность *транс*-соединений растет с удлинением цепи до $m = 5$, а при $m = 6$ несколько снижается.

$$CH_3-[C(CH_3)=CHCH_2CH_2]_m-C(CH_3)=CHCH_2-(\text{2-метил-1,4-нафтохинон-3-ил})$$

ЗНХ

При $m = 3$ и $m = 5$ в-ва с Δ^3- или Δ^5-*цис*-конфигурацией по активности не уступают *транс*-изомерам; при Δ^2-*цис*-конфигурации активность снижается. Приведены данные УФ-спектров всех ЗНХ и их дигидроацетатов.

Г. Воробьева

67657. 2-метил-3-дифарнезил-1,4-нафтохинон. Вейхет, Блага, Квита (2-methyl-3-difarnesyl-1 : 4-naphthoquinone. Weichet J., Bláha L., Kvita V.), Chemistry and Industry, 1958, № 8, 227 (англ.)

Реакцией геранилнеролидола с PCl_3 или PBr_3 и обработкой неочищ. продукта р-ции Na-ацетоуксусным эфиром с последующим омылением и декарбоксилированием получен геранилфарнезилацетон (I), т. кип. 140°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,4942. Конденсация I с C_2H_2 в присутствии KOH в дибутилформале при —10° приводит к фарнезилдегидронеролидолу, т. кип. 145—148°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,5004, переходящему при гидрировании с катализатором Линдлара в среде циклогексана в фарнезилнеролидол (II), т. кип. 150—152°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,5004. Конденсацией II с 1-моноацетатом 2-метил-1,4-нафтогидрохинона в эфире при 0° в присутствии $AlCl_3$ (или в диоксане при 90° в присутствии эфирата BF_3 и $ZnCl_2$) синтезирован 2-метил-3-дифарнезил-1,4-нафтохинон (III) в виде масла (очищен хроматографированием на SiO_2=$ZnCO_3$; 1 : 1), $n^{20}D$ 1,5488, обладающего активностью витамина K. УФ-спектр III не отличается от спектра кристаллич. витамина K_2.

Л. Бергельсон

67658. Изучение витамина D и родственных ему соединений. VIII. Фотоизомеризация провитамина D и продуктов его облучения. Краткое сообщение. Раппольдт, Keверлинг-Бёйсман, Хавинга (Studies on vitamin-D and related compounds. VIII. The photoisomerisations of provitamin-D and its irriadation products. Short communication. Rappoldt M. P., Keverling Buisman J. A., Havinga E.), Recueil trav. chim., 1958, 77, № 4, 327—330 (англ.)

Изучается вопрос о числе переходных состояний при фотохим. взаимопревращениях эргостерина (провитамина D I), преэргокальциферола (превитамина D II), тахистерина (III) и люмистерина (IV). Под действием УФ-света I превращается непосредственно в II с выходом ~ 85%, не зависящим от λ и характера р-рителя. Побочно получается III в кол-вах, зависящих от условий опыта; соотношение II : III > 85 : 15 (считая на активированный I). При облучении р-ра II (λ 2537 Å) количественно образуется только III (квантовый выход 0,4). Если превращения I → II (+III) и II → III осуществляются через одно и то же переходное состояние (РЖХим, 1958, 32607), то вычисленный квантовый выход III из II должен быть < 0,15. Обсуждается связь между I, III и IV; число переходных состояний при этих превращениях ⩾ 2. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 50513.

Э. Серебряков

67659. Исследования ацетиленовых соединений. Часть LIX. Синтез трех полиацетиленовых антибиотиков. Ашуэрт, Джонс, Мансфилд, Шлёгль, Томсон, Уайтинг (Researches on acetylenic compounds. Part LIX. The synthesis of three polyacetylenic antibiotics. Ashworth P. J., Jones E. R. H., Mansfield G. H., Schlögl K., Thompson J. M., Whiting M. C.), J. Chem. Soc., 1958, March, 950—954 (англ.)

Синтезированы два антибиотика, выделенные из культуральной жидкости базидиального гриба *Clitocybe diatreta* (РЖХим, 1958, 32330), диатретин-I, т. е. 7-аминокарбонилгептен-2-диин-4,6-овая-1 к-та (I), и диатретин-II, т. е. 7-циангептен-2-диин-4,6-овая-1 к-та (II), а также агроцибин, т. е. амид 8-оксиоктатриин-2,4,6-овой-1 к-ты (III), метаболит *Agrocybe dura* (РЖХим, 1957, 23182). Биологич. активность синтетич. I ниже природного, что может быть объяснено присутствием в последнем следов II. Р-р 2 *г* $CH\equiv CCOOCH_3$ (IV) и 2 *г* *транс*-пентен-2-ин-4-овой-1 к-ты (V) в 10 *мл* ацетона добавляют к 10 *г* Cu_2Cl_2 + 16 *г* NH_4Cl в 30 *мл* воды, смесь перемешивают, вводя O_2 (5°, 15 час., поглощается 1020 *мл* O_2), извлекают эфиром (без фильтрования), кислотный продукт р-ции выделяют р-ром $NaHCO_3$ и эфиром, из полученного твердого в-ва кипящим петр. эфиром извлекают 7-метоксикарбонилгептен-2-диин-4,6-овую-1 к-ту (VI), выход 0,42 *г*, т. пл. 134—135°; при применении H_2O_2 (вместо O_2) выход VI 0,37 *г*; метиловый эфир VI (с CH_2N_2), т. пл. 74—75°. В описанных условиях, но без IV, из 1,65 *г* V образуется *транс-транс*-декадиен-2,8-диин-4,6-диовая-1,10 к-та, выход 1,6 *г*. Из 0,2 *г* VI обработкой конц. NH_4OH (—5°) с последующим подкислением HCl-к-той (—25°) и извлечением этилацетатом получен I, выход 80 *мг*, т. разл. 195° (из CH_3OH). К смеси 240 *г* Cu_2Cl_2 в 200 *мл* 10%-ного р-ра NH_3 (под N_2) и 320 *г* NH_4Cl в 2,5 *л* воды прибавляют 29 *г* пентен-2-ин-4-ола-1 и 6 *г*

$HC{\equiv}CCN$, через 5 мин. желтый осадок промывают водой, к суспензии его в воде прибавляют р-р 320 *г* $K_3Fe(CN)_6$, после экстракции эфиром получают 14 *г* в-ва, из которого после обработки кипящим петр. эфиром выделяют 7-цианогептен-2-диин-4,6-ол-1 (**VII**), выход 2,1 *г*, сильно действует на кожу, т. пл. 100—101° (из CS_2, затем возгонка); в остатке декадиен-2,8-диин-4,6-диол-1,10. При окислении **VII** ($CrO_3 + H_2SO_4$ в ацетоне, —15°, 45 мин.) образуется **II**, выход 50%, т. пл. 179—180° (разл.; из эф.-петр. эф., —70°). Его метиловый эфир (**VIII**), т. пл. 102—103,5° (из CH_2Cl_2-гексана), получен также из «нудовой к-ты В» (РЖХим, 1958, 32358); очевидно, она идентична с **II**. Из пентадиин-2,4-ола-1 и **IV** (как при синтезе **VI** с H_2O_2) получен метиловый эфир 8-оксиоктатриин-2,4,6-овой-1 к-ты, выход 5%, т. пл. 38,5—41,5° (из CH_2Cl_2, —70°), обработкой NH_4OH (как **VI**), превращенный в **III**, выход 40 *мг* (из 0,11 *г* эфира). Приведены кривые УФ-спектров **II**, **III** и амида октатриин-2,4,6-овой-1 к-ты и данные УФ-спектров **I**, **III** и **VIII**. Часть LVIII см. РЖХим, 1958, 39563. С. Давыдова

67660. Исследования ацетиленовых соединений. Часть LX. Синтез трех природных полиацетиленовых углеводородов. Д ж о н с, С к а т т е б ё л ь, У а й т и н г (Researches on acetylenic compounds. Part LX. The synthesis of three natural polyacetylenic hydrocarbons. J o n e s E. R. H., S k a t t e b ø l L., W h i t i n g M. C.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1054—1059 (англ.)

Синтезированы выделенные ранее из сложноцветных (РЖХим, 1956, 22575, 32642, 71837). C_{13}-углеводороды общей ф-лы $R(C{\equiv}C)_4CH{=}CH_2$ (**I**), где *R*: *транс*-(**а**) или *цис*-(**б**) $CH_3CH{=}CH{-}$, или $CH_3C{\equiv}C{-}$ (**в**). Они, а также промежуточные в-ва — альдегиды и их семикарбазоны (СК), этилкарбинолы и гликоли — охарактеризованы УФ-спектрами (приведены данные). В ИК-спектрах сопряжение тройных связей сдвигает полосу поглощения CO-группы альдегидов в область 1660—1665 $см^{-1}$, а обычные для выходящих из плоскости молекулы $CH_2{=}CH$-групп полосы 910 и 990 $см^{-1}$ смещены к 920 и 970 $см^{-1}$. Из 125 *г* 1,4-дихлорбутена-2 + + $NaNH_2$ (из 64 *г* Na) и 30 *г* $(HCHO)_n$ в 1,5 *л* жидкого NH_3 (40 час.) получен пентен-4-ин-2-ол-1, выход 28%, т. кип. 55—58°/17 *мм*, $n^{22}D$ 1,4961. При окислении его (встряхивание с активной MnO_2 в CH_2Cl_2) образуется пентен-4-ин-2-аль (**II**), выход 30%, т. кип. 65°/100 *мм*, $n^{19}D$ 1,5015; СК, т. пл. 135—151° (разл.). Р-р 20,5 *г* гексина-1 в эфире добавляют к р-ру этилмагний бромида (ЭМБ, из 6 *г* Mg), кипятят 1 час, приливают (1 час) к р-ру 55 *г* $HCON(CH_3)_2$ в эфире ($\sim$ —15°), полученную суспензию вводят при перемешивании в 1 *л* 5%-ной H_2SO_4, через 18 час. извлекают эфиром гептин-2-аль (**III**), выход 51%, т. кип. 54—55°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4516. Аналогично получены: из *транс*-пентен-2-ина-4 — *транс*-гексен-4-ин-2-аль (**IVа**), выход 50%, т. кип. 50—51°/14 *мм*, $n^{17}D$ 1,5246, затвердевает при —25°; СК, т. пл. 150—156° (из водн. CH_3OH); из *цис*-пентен-2-ина-4 — *цис*-гексен-4-ин-2-аль (**IVб**), выход 51%, т. кип. 40—41°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,5133; СК, т. пл. 173—175° (из водн. CH_3OH); из 12 *г* пентадиина-1,3 — 2,6 *г* неочищ. гексадиин-2,4-аля (**V**), т. кип. 70°/15 *мм*, при 80° разлагается со взрывом, кристаллизуется при —15°; СК, т. пл. 173°; из винилацетилена — **II**, выход 19%. К суспензии $HC{\equiv}CMgBr$ (из 4,8 *г* Mg) в тетрагидрофуране (ТГФ) добавляют р-р 15 *г* **III** в ТГФ (0°, 1 час, затем 20°, 18 час.), после добавления насыщ. водн. р-ра NH_4Cl извлекают эфиром нонадиин-1,4-ол-3, выход 85%, т. кип. 69°/0,5 *мм*, $n^{19}D$ 1,4730; аналогично получены: из **IVа** — *транс*-октен-6-диин-1,4-ол-3 (**VIа**), выход 86%, т. кип. 53—54°/0,05 *мм*, $n^{21}D$ 1,5188; из **IVб** — *цис*-октен-6-диин-1,4-ол-3 (**VIб**), выход 85%, т. кип. 44—45°/0,05 *мм*, $n^{18}D$ 1,5162; из **III** — гептен-6-диин-1,4-ол-3 (**VII**), выход 70%, т. кип. 41—42°/1 мм, $n^{15}D$ 1,5138, быстро полимеризуется. Р-р 6 *г* **VIа** в ТГФ добавляют (0°, 1 час) к ЭМБ (из 2,7 *г* Mg), затем вводят р-р 3,3 *г* **II**, в ТГФ (—15°, 30 мин.), перемешивают (0°, 7 час.), разлагают р-ром NH_4Cl, извлекают эфиром, хроматографируют на Al_2O_3, вымывают эфиром *транс*-тридекадиен-1,11-триин-3,6,9-диол-5,8 (**VIIIа**), выход 38%, диморфен, т. пл. 123—124° (из бзл.) и 76—78° (из петр. эф.). Аналогично получены: из **VIб** — цис-изомер диола (**VIIIб**), выход 27%, т. пл. 88° (из бзл.-петр. эф.); из 2,7 *г* **VII** и 2,3 *г* **V** — тридецен-1-тетраин-3,6,9,11-диол-5,8 (**IX**), выход 0,85 *г*, т. пл. 111—114° (разл., из бзл.-петр. эф.). Р-р 1,2 *г* **VIIIа** в 3 *мл* эфира обработан 1,5 *мл* $SOCl_2$ (5°, 2 часа), добавлена вода, извлеченный эфиром дихлорид без удаления р-рителя приливают по каплям (—30°, 30 мин.) к р-ру C_2H_5OK (из 1,5 *г* K), после добавления воды продукт р-ции хроматографирован на Al_2O_3 из эфира, петр. эфиром вымывают **Iа**, выход 25 *мг*, т. разл. > 40° (из пентана), быстро разлагается. Аналогично из 0,88 *г* **VIIIб** получено 20 *мг* **Iб** (масло), а из 0,8 *г* **IX** — 0,1 *г* **Iв**, желтые иголочки (из пентана), очень чувствителен к свету. Природный **Iа** содержит примесь **Iб**. Приведены кривые УФ-спектров **Iа, б, в**. В. Некрасов

67661. О синтезе хлорамфеникола и синтомицина. Ц о й С а м Е р, С е Б е н С е п, С е н г Д и н Е... Хвахак ка хвакак коноп, Ж. химии и хим. пром-сти, 1958, 2, № 1, 26—37 (кор.; рез. русск.)

Для синтеза хлорамфеникола и синтомицина получен *п*-нитроэтилбензол (**I**) нитрованием $C_6H_5C_2H_5$ 63%-ной HNO_3. Окислением **I** теоретич. кол-вом $KMnO_4$ при 50° получен *п*-нитроацетофенон (**II**). Установлено, что при бромировании **II** присутствие до 0,1% HBr в реагирующей смеси не влияет заметно на последующие этапы синтеза. При ацетилировании *п*-нитроаминоацетофенона на 1 моль **II** следует брать 1,2 моля $(CH_3CO)_2O$ и 1,6 моля CH_3COONa. М. Шил...

67662. Попытка синтеза винилога хлорамфеникола. Н о б л с, Б е р к х о л т е р (Attempted synthesis of a vinylog of chloramphenicol. N o b l e s W. Lewis, B u r c k h a l t e r J. H.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1958, 47, № 2, 86—89 (англ.) •

Винилог хлорамфеникола *п*-$NO_2C_6H_4CH{=}CHCH(OH)$-$CH(CH_2OH)NHCOCHCl_2$ не удалось синтезировать по схеме, описанной для хлорамфеникола (Long L. M., Troutman H. D., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 2469—2473). Описан синтез промежуточных продуктов. К р-ру 100 *г* бензальацетона в 1,5 *л* технич. гексана прибавляют при 20° попеременно 225 *мл* свежеприготовленного *изо*-$C_5H_{11}ONO$ и 40 *мл* конц. HCl, через 2 часа (охлаждение льдом с солью) получают $C_6H_5CH{=}CHCOCH{=}NOH$ (**I**), выход 65%, т. пл. 14... (из CH_3OH-воды). Р-р 40 *г* **I** в спирте прибавляют к 110 *г* $SnCl_2$ в 300 *мл* конц. HCl при охлаждении, через 6 час. (20°) получают $C_6H_5CH{=}CHCOCH_2NH_2 \cdot SnCl_4$ (**II**), выход 80%. Ацетилирование **II** $(CH_3CO)_2O$ в присутствии NaOH в водн. среде приводит к $C_6H_5CH{=}$ $=CHCOCH_2NHCOCH_3$ (**III**), выход 81%, т. пл. 12... (из воды). Нитрованием 20,3 *г* **III** в 60 *мл* H_2SO_4 (р-р получен при —20°) смесью 6,4 *мл* HNO_3 (*d* 1,42) и 10 *мл* конц. H_2SO_4 при —20° получают неочищ. *п*-нитро-**III**, выход 50%, т. пл. 171° (из этилацетата-технич. гексана). 4-нитро-**III** не реагирует с CH_2O. Взаимодействие **III** с формалином в воде, CH_3OH и их смесях в присутствии $NaHCO_3$ или Na_2CO_3 приводит, по-видимому, к образованию $C_6H_5CH{=}CHCOC$-$(CH_2OH)_2NHCOCH_3$ (35—40°, выход 40—85%) или $[C_6H_5CH{=}CHCOCH(NHCOCH_3)]_2CH_2$ (50—60°). При 2... **III** не реагирует с CH_2O. **III** и *п*-нитро-**III** при кипячении с 5%-ной HCl ($\sim$ 2—2,5 часа) дают соответственно $C_6H_5CH{=}CHCOCH_2NH_2 \cdot HCl$ (**IV**), выход 39%, т. пл. 193° (из ацетона-*изо*-C_3H_7OH), и *п*-нитро-**IV**, вы...

ход 41%, т. пл. 276° (разл.; из водн. сп.+ капля конц. HCl). Ацилированием IV и *п*-нитро-IV $Cl_2CHCOCl$ в абс. C_6H_6 в присутствии $(C_2H_5)_3N$ (последний прибавляют 15—20 мин. при охлаждении, выдержка при 20° 1—2 часа) получают соответственно $C_6H_5CH{=}CHCOCH_2NHCOCHCl_2$ (V), выход 47%, т. пл. 133—134° (из бзл.), и неочищ. *п*-нитро-V, выход 30%, т. пл. 178—182° (из бзл.). Взаимодействие 1,35 *г* V с 1,75 *мл* 37%-ного CH_2O в 10 *мл* спирта в присутствии 0,1 *г* $NaHCO_3$ (35°, 1,5 часа) приводит к $C_6H_5CH{=}CHCOCH(CH_2OH)NHCOCHCl_2$, выход 64%, т. пл. 122° (из бзл.). Приведены данные ИК-спектров неочищ. *п*-нитро-V. Е. Цветков

67663. **Изучение гомомицина. V. Расщепление и структура гомомицина. Намики, Исоно, Судзуки** (Studies on homomycin. V. The degradation and the structure of homomycin. Namiki Mitsuo, Isono Kiyoshi, Suzuki Saburo), J. Antibiotics, 1957, A 10, № 4, 160—170 (англ.)

Изучены продукты расщепления гомомицина (I) к-той, щелочью и с помощью C_2H_5SH (II) + HCl (сообщение IV, РЖХим, 1958, 32613). Кипячением р-ра 1,5 *г* 95%-ного I с 20 *мл* 6 н. HCl (6 час.) получен хлоргидрат неоинозамина-2 (III), выход 0,2 *г*, т. пл. 215—217° (разл.; из водн. сп.); свободный амин (IV), т. пл. 240—243° (разл.; из водн. сп.). Гидролизом 1 *г* I в 10 *мл* 2 н. HCl (80°, 5 час.) получены IV (выход 75 *мг*) и 3,4-диокси-α-метилкоричная к-та; гексаацетат IV, $C_{18}H_{25}O_{11}N$ (V), т. пл. 286—287° (из хлф.-эф.). Встряхиванием (2 часа, 0—5°), р-ра 0,2 *г* III в 5 *мл* воды + + 0,5 *мл* CH_3OH с 3 *мл* амберлита IR-410 (карбонатная форма) + 0,1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и пропусканием фильтрата через 3 *мл* амберлита IR-120 получен N-ацетил-IV, $C_8H_{15}O_6N$ (VI), выход 135 *мг*, т. пл. 243—245° (из водн.-сп.). Р-р 6 *г* I в 50 *мл* 1 н. NaOH нагревают (100°, 1 час), подкисляют 2 н. HCl до pH 3, центрифугируют, верхний слой пропускают через амберлит IR-120, нейтрализуют, упаривают, выделяют аморфный гигроскопич. метиленнеоинозамин-2 (VII), выход 1,98 *г*; аморфный тетраацетат VII, $C_7H_9O_5N$-$(CH_3CO)_4$ (VIII), т. пл. 70—80° (из хлф.-эф., после хроматографии на Al_2O_3). При взбалтывании 120 *мг* хлоргидрата VII в 0,3 *мл* воды + 2 капли CH_3OH + 3 *мл* амберлита IR-410 с 0,06 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (5 час.,∼ 20°) получают аморфное N-ацетилпроизводное, $C_7H_{12}O_5N$-(CH_3CO) (IX), выход 91 *мг*. При кислотном гидролизе VII образуются IV и HCHO. При окислении IX израсходовано ∼ 1 моля $NaJO_4$, для окисления VI требуется 4,6 моля $NaJO_4$ (через 3 часа); очевидно, $-OCH_2O-$ группа VII находится в положении 4,5 или 5,6. Р-ция 5 *г* I с 20 *мл* II, насыщ. HCl (5°,∼ 15 час.), приводит к амиду, $C_{16}H_{21}O_8N$ (X), выход 2,7 *г*, т. пл. 257—259° (разл.; из воды), содержит фенольную группу. При кипячении 1 *г* X с 2 н. H_2SO_4 (2,5 часа) образуется сульфат X, $C_{16}H_{21}O_8N \cdot 0{,}5H_2SO_4$ (XI), выход 740 *мг*, т. пл. 198—199,5° (из воды); аналогично из 1,5 *г* X и 6 *мл* 3 н. HCl (кипячение 45 мин.) получен хлоргидрат (XII), выход 470 *мг*, т. пл. 200—205°. По-видимому, при переходе от X к XI или XII амидная группировка X превращается в эфирную. Из фильтрата от XI после метилирования (CH_2N_2) выделяют метиловый эфир 3,4-диметокси-α-метилкоричной к-ты (XIII), т. пл. 60—62° (из водн. сп.), и III. При действии спирт. р-ра CH_2N_2 на р-р XII в CH_3OH (∼ 20°, 2 дня) образуется в-во $C_{18}H_{23}O_8N$ (XIV), т. пл. 200—204° (начало плавления 122—124; из воды). Кипячением 900 *мг* XIV с 10 мл 3 н. HCl (2 часа) получены IV и 3,4-диметокси-α-метилкоричная к-та (XV), выход 280 *мг*, т. пл. 142—143° (из эф.-петр. эф. и разб. сп.). Из р-ра после получения X выделены 2,3 *г* $CH_2(SC_2H_5)_2$ и 1,95 *г* в-ва $C_6H_7O_2(SC_2H_5)_3$ (XVI), т. кип. 180—190°/2 *мм*. Продукт р-ции 5 *г* I и 170 *мг* $NaBH_4$ в CH_3OH упаривают, р-р остатка в 10 *мл* 6 н. HCl встряхивают с 15 *мл* II (∼ 15 час.), получают диэтилмеркапталь L-фукозы, выход 1 *г*, т. пл. 165—167° (из воды), $[\alpha]^{20}D$ —5,8° (*с* 14,25; пиридин). Из солянокислого фильтрата выделяют C_{17}-амид, т. пл. 108—111°. Уточнена структурная ф-ла I (ср. РЖХим, 1958, 21614). Приведены данные УФ-спектров XII, XIII и XV, ИК-спектров IV, X, XII и XVI и кривые ИК-спектров IV, VIII, X, XII и XVI.

А. Лютенберг

67664. **Фунгихромин. Определение структуры пентаенового хромофора. Коуп, Джонсон** (Fungichromin. Determination of the structure of the pentaene chromophore. Cope Arthur C., Johnson Herbert E.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1504—1506 (англ.)

Антибиотик фунгихромин (I), $C_{35}H_{60}O_{13}$, выделенный из штамма *Streptomyces* (Tytell A. A. и др., Antibiotics Annual 1954—1955, New York, стр. 716, и MC Carty F. J. и др., там же, стр. 719), дает при окислении $NaJO_4$ вместе с другими продуктами 2-метилдодекапентаен-2,4,6,8,10-диаль (II). Смесь 521 *мг* I, 110 *мг* K_2CO_3, 15 *мл* CH_3OH и 5 *мл* воды кипятят 30 мин., охлаждают, добавляют р-р 3 *г* $NaJO_4$ в 60 *мл* воды, встряхивают 16 час., подкислением выделяют 135 *мг* II, т. пл. 140—144° (из циклогексана). Восстановлением 59 *мг* II (12 *мг* $NaBH_4$ в 15 *мл* CH_3OH, 45 мин., 20°) получен 2-метилдодекапентаен-2,4,6,8,10-диол-1,12 (III), выход 44 *мг*, т. пл. 160—165° (из сп.-воды). Гидрированием со скелетным Ni (80 мин., 26°) II превращен в 2-метилдодекандиол-1,12 (IV), масло, выход 43 *мг* (из 47 *мг* II), с C_6H_5NCO образует *бис*-фенилуретан, т. пл. 101—103° (из гексана). При гидрировании I в спирте над Pt (20°, 760 *мм*) поглощается ∼ 4,5 моля H_2; окислением 644 *мг* неочищ. продукта р-ции ($NaJO_4$, затем Ag_2O + + NaOH) получена 2-метилдодекандионовая к-та (V), выход 68 *мг*. По-видимому, при действии $NaJO_4$ на гидрированный I сначала гидролизуется эфирная или лактонная группа. К 705 *мг* II и 2,96 *г* $AgNO_3$ в 50 *мл* спирта + 25 *мл* воды добавляют р-р 1,05 *г* NaOH в 25 *мл* и еще 25 *мл* воды; через ∼ 15 час. выделяют 2-метилдодекапентаен-2,4,6,8,10-диовую к-ту, выход 622 *мг*, т. пл. 252,5—253° (разл.; из CH_3OH-воды), при гидрировании с Pt дает V. Действием $LiAlH_4$ из V получен IV. Приведены данные УФ-спектров II, III и V. Т-ры плавления исправлены. А. Краевский

67665. **Использование едких щелочей в жидком аммиаке в органическом синтезе. III. N-Бензилирование производных глицина при использовании едких щелочей в жидком аммиаке. Асами, Симо, Тада** (Asami Ryuzo, Shimo Kotáro, Tada Ritsuro), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 8, 1196—1200 (японск.)

В продолжение прошлой работы (РЖХим, 1958, 32368) изучена возможность использования для производных глицина метода N-бензилирования после обработки едкими щелочами в жидком NH_3. Полученные результаты соответствуют данным, полученным с использованием амидов щел. металлов в жидком NH_3. Дикетопиперазин не бензилируется после обработки NaOH в жидком NH_3 в течение 12 час. с последующим действием бензилхлорида в течение 4 час., из реакционной смеси выделен бензиламин. В тех же условиях амид гиппуровой к-ты и ее этиловый эфир превращаются в амид N-бензилгиппуровой к-ты, вы-

ход 12 и 8% соответственно, нитрил гиппуровой к-ты возвращается неизмененным. Фталилглицинамид, этиловый эфир фталилглицина и фталилглицинонитрил расщепляются с образованием N-бензилфталимида, и N,N-дибензилфталимида. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 32368. Л. Яновская

67666. О N-переацилировании. **Обмен ацильных групп в N-ацилированных аминах, аминокислотах и пептидах под действием органических кислот. Ташнер, Купрышевский** (O N-transacylacji. Wymiana grup acylowych w N-acylowanych aminach, aminokwasach i peptydach pod wpływem kwasów organicznych. Taschner Emil, Kupryszewski G.), Roczn. chem., 1957, 31, № 2, 711—713 (польск.; рез. англ.)

Наблюдалось явление переацилирования в случае эфиров дибензоилглицина и гиппуровой к-ты, которые при нагревании в присутствии кислого катализатора (H_2SO_4 или HBr) в CH_3COOH выделяют бензойную к-ту. Аналогичную р-цию проводили нагреванием ацетанилида с CCl_3COOH, получая трихлорацетанилид с выходом 80%. Применение этой р-ции к пептидам показало, что N-бензоил-DL-лейцилглицин расщепляется на N-бензоил-DL-лейцин (выход 87%) и N-ацетилглицин, тогда как гиппурилглицин, фталоил-DL-фенилаланилглицин и фталоилглицил-DL-фенилаланин в р-цию не вступают. Описываемая р-ция, названная N-переацилированием, может быть изображена в общем виде следующим ур-нием: $R'CONHR + R''COOH \rightleftarrows R''CONHR + R'COOH$. B. Szczyciński

67667. Синтез некоторых пирувиламинокислот с применением хлорокиси фосфора. Виланд, Син Кю Хи, Хейнке (Synthese einiger Pyruvyl-aminosäuren nach der Phosphoroxychlorid-Methode. Wieland Theodor, Shin Kju Hi, Heinke Bärbel), Chem. Ber., 1958, 91, № 3, 483—487 (нем.)

Синтезированы аминокислотные производные пировиноградной к-ты исходя из $CH_3COCOOH$ (I), $POCl_3$ и бензилового эфира аминокислоты по р-ции $I \rightarrow CH_3COCOOPOCl_2 \rightarrow CH_3COCONHCH(R)COOCH_2C_6H_5 \rightarrow CH_3COCONHCH(R)COOH$. Р-р по 0,01 моля I и бензилового эфира *n*-толуолсульфоаминокислоты в 50 *мл* безводн. тетрагидрофурана охлаждают до —15°, добавляют 0,01 моля $POCl_3$ и через 10 мин. 0,03 моля пиридина, выдерживают 30 мин. при —15° 1 час при 20°, получены бензиловые эфиры пирувиламинокислот (II) с выходами: -глицина 35%, т. пл. 100° (из CH_3COOH-петр. эф.), -DL-аланина 54%, -DL-валина 42%, DL-лейцина 53%. Гидрированием 0,01 моля II в 30 *мл* CH_3OH с 0,1 *г* Pd-черни или $PdO/BaSO_4$ получены N-пирувиламинокислоты; -глицин 80%, -DL-аланин 84%, -DL-валин 88%, т. пл. 96°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 207° (разл.); -DL-лейцин 90%; 4-нитрофенилгидразон, т. пл. 228 (разл.), и 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 206°. Л. Шахновский

67668. Восстановление метилового эфира бензоилдиазоуксусной кислоты. Новый синтез аллофенилсерина. Лукер, Татчер (Reduction of methyl benzoyldiazoacetate. A new synthesis of allophenylserine. Looker J. H., Thatcher Donald N.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1233—1237 (англ.)

Каталитическим восстановлением $C_6H_5COCN_2COOCH_3$ (I) получен метиловый эфир DL-*эритро*-β-фенилсерина (II) без примеси *трео*-изомера. 10 *г* I в 70 *мл* лед. CH_3COOH и 30 *мл* воды восстанавливают H_2 при $\sim$ 3 *ат* над 0,5 *г* 5%-ного Pd/C ($\sim$ 5 час.). Р-р упаривают в вакууме до 35 *мл*, подщелачивают NH_4OH при 5° и экстрагируют эфиром. Через высушенный эфирный р-р пропускают ток HCl, выход хлоргидрата II 82%, т. пл. 178—182° (из CH_3OH + эф.). Из эфирного р-ра может быть также выделен непосредственно II, выход 68%, т. пл. 108—109° (из эф.-петр. эф.). 5,7 *г* хлоргидрата II обрабатывают 2 часа 25 *мл* 2 н. NaOH, содержащим 1,5 *мл* CH_3OH, и р-р нейтрализуют HCl. Выход аллофенилсерина 75%, т. пл. 189—191° (разл.). При восстановлении I амальгамой Al во влажном эфире образуется смесь продуктов, не содержащая II. Из нее выделено в-во $C_{20}H_{22}O_6$ (III), т. пл. 222—223° (из водн. диметилформамида); при щел. гидролизе дает к-ту $C_{18}H_{18}O_6$, т. пл. 191—192° (из водн. CH_3OH). Возможно, что III является метиловым эфиром *мезо*- либо DL-β,β'-дифенил-β,β'-диоксиадипиновой к-ты. I переведен также в метиловый эфир 5-фенил-1,2,3-тиадиазолкарбоновой-4 к-ты (IV) (Standinger H. и др., Ber., 1916, 49, 1978), выход 96%, т. пл. 63—63,5°, омыленный 10%-ным NaOH до к-ты, т. пл. 156—156° (разл.). К-та действием $SOCl_2$ и NH_4OH превращена в амид, выход 75%, т. пл. 141—142°. IV не удалось восстановить гидросульфитом Na или скелетным Ni. С. Авäева

67669. Предложение о пересмотре номенклатуры. Ангиотенсин. Браун-Менендес, Пейдж (Suggested revision of nomenclature-angiotensin. Braun-Menendez Eduardo, Page Irvine H.), Science, 1958, 127, № 3292, 242 Nature, 1958, 181, № 4615, 1061 (англ.)

Предложено вместо имеющихся двух тривиальных названий вазоактивного пептида (образующегося при действии ренина на альфа-глобулин) — «ангиотонин» и «гипертенсин» — употреблять более удобное название «ангиотенсин». С. Авäева

67670. Новый синтез гистидилпептидов. Акабори, Окава, Сакияма (A new synthesis of histidyl peptides. Akabori Shiro, Okawa Kenji, Sakiyama Fumio), Nature, 1958, 181, № 4611, 773 (англ.)

Описан синтез гистидилпептидов из дикарбобензокси(кбз)-L-гистидина (I) и эфиров аминокислот по методу Шихана. Перечислены полученные в-ва, выход %, т. пл. в °C, $[\alpha]^{22}D$: I, 81, 103—105 (из водн. ацетона), +34,01° при 14° [*c* 28,99; этилацетат (ЭА)], метиловый эфир ди-кбз-L-гистидил-L-лейцина (II), 68, 101—103, +21,44° (*c* 2,9; ЭА); метиловый эфир ди-кбз-L-гистидил-O-бензоил-L-серина, 81, 113—115, +19,80° (*c* 2,96; ЭА); диэтиловый эфир ди-кбз-L-гистидил-L-глутаминовой к-ты, 70, 78—80, +0,21° (*c* 2,85; ЭА); метиловый эфир ди-кбз-L-гистидил-L-треонина, 79, 148—150, +12,74° (*c* 3,05; лед. CH_3COOH); метиловый эфир ди-кбз-L-гистидил-L-метионина, 85, 110—113, +9,07° (*c* 2,80; лед. CH_3COOH). Из II обработкой конц HCl при 37° (50 мин.) получили L-гистидил-L-лейцин, т. разл. 212—214°. I получают по Шоттен — Бауману в присутствии Na_2CO_3 при 0°, затем при $\sim$ 20°. А. Юркевич

67671. Синтез циклических пептидов методом «активированных эфиров». Швицер, Зибер, Горуп (Synthese zyklischer Peptide mit der Methode der «aktivierten Ester». Schwyzer R., Sieber P., Gorup B.), Chimia, 1958, 12, № 3, 90—91 (нем.)

Метод «активированных эфиров» распространен на синтез циклич. пептидов при следующих сочетаниях защитной группы (ЗГ) и эфирного остатка: 1) N-защитная группа $(C_6H_5)_3C$, эфирные остатки OCH_2CN, $OC_6H_4NO_2$-*n*, OC_6H_4CN-*n*, отщепление ЗГ действием HCl в CH_3CN при 80°, F_3CCOOH и H_2O при 0°, разб. HCl в лед. CH_3COOH (соответственно); 2) N-защитная группа $C_6H_5CH_2OCO$, эфирные остатки $OC_6H_4NO_2$-*n*, $OC_6H_4SO_2CH_3$-*n*, отщепление ЗГ действием HBr в CH_3COOH (20°), H_2 над Pt/C в CH_3OH и HCl (соответственно). Попытки получить этим методом L-циклоглицилглицилглицин и DL-циклоглицилфенилаланилглицин привела к образованию соответствующих кристаллич. циклогексапептидов, которые были идентифицированы с синтетич. образцами; мол. вес определен методом депрессии т-ры плавления диметилсульфоксида. Авторы предполагают, что удвоение молекулы при цикли

зации пептидов можно ожидать при нечетном числе аминокислотных остатков. С. Давыдова

67672. **N-малеиламинокислоты и N-малеилпептиды.** **Ирсай, Лившиц, Цилька** (N-maleyl amino acids and peptides. Irsay R. D., Liwschitz Y., Zilkha A.), Bull. Res. Council Israel, 1957, **A6**, № 3—4, 272 (англ.)

При встряхивании водн. р-ров водорастворимых аминокислот и пептидов (глицина, β-аланина, α-амино-*н*-масляной к-ты, глицилглицина и т. д.) с бензольным р-ром малеинового ангидрида выпадают (~за 30 мин.) соответствующие N-малеиламинокислоты и N-пептиды. Однако последние в отличие от N-малеильных производных эфиров аминокислот (РЖХим, 1956, 29165) не присоединяют по двойной связи бензиламин и не могут поэтому служить для синтеза β-аспарагильных пептидов. С. Аваева

67673. **Структура окситоцина и его синтез. Цзун Хуэй-цзюань,** Хуасюэ тунбао, 1958, № 3, 142—148 (кит.)

Излагается история открытия, выделение, физиологич. действие и строение окситоцина и вазопрессина; кратко описываются полные синтезы окситоцина и его аналогов по дю-Виньо, Буассону и Рудингеру.

Чэнь Чан-бай

67674. **Синтез пептидов цепи А инсулина. Киллеми, Скарсо, Скоффоне** (Sintesi di peptidi della catena A dell'insulina. Chillemi Doroteo, Scarso Luciano, Scoffone Ernesto), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 12, 1356—1366 (итал.)

Описан синтез защищенных пептидов цепи А инсулина — тритил-L-лейцил-O-бензил-L-тирозил-L-глутамил-L-лейцина (I), тритил-L-аспарагил-L-тирозина (II) и бензилового эфира S-бензил-L-цистеинил-L-аспарагина (III). 0,1 моля моногидрата L-аспарагина, 0,1 моля *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (IV) и 500 *мл* $C_6H_5CH_2OH$ (V) нагревают в вакууме при т-ре ⩽ 110—115° с отгонкой **V**, вновь добавляют 500 *мл* **V** и 0,01 моля **IV** и после повторения вышеуказанной операции получают *n*-толуолсульфонат бензилового эфира L-аспарагина (стекловидная масса); к суспензии последнего в 150 *мл* $CHCl_3$ при 0—5° прибавляют постепенно 10,1 *г* $N(C_2H_5)_3$, разбавляют эфиром и из фильтрата выделяют бензиловый эфир аспарагина (**VI**), выход 47%, масло, [α]*D* —29° (*c* 2,5), R_f 0,60. При восстановлении **VI** Na в жидком NH_3 образуется L-аспарагин. К смеси 0,1 моля S-бензил-L-цистеина в 40 *мл* H_2O, 30 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ и 80 *мл* $(CH_3)_2CHOH$ прибавляют 0,13 моля тритилхлорида (1,5—2 часа) и разбавляют H_2O; осадок обрабатывают разб. NaOH, при подкислении выпадает N-тритил-S-бензил-L-цистеин (**VII**), выход 30%, т. пл. 155—159° (разл.), [α]*D* +14° (*c* 2,5), R_f 0,95—0,96. К 0,022 моля **VI** в 70 *мл* CH_2Cl_2 прибавляют 0,02 моля **VII** и 5 *г* дициклогексилкарбодиимида (**VIII**); через ~ 12 час. (~ 20°) добавляют 1 *мл* CH_3COOH, фильтрат промывают 1 н. HCl и 5%-ным р-ром соды, упаривают в вакууме, остаток нагревают 15 мин. на водяной бане с 50 *мл* 50%-ной CH_3COOH, добавляют 30 *мл* H_2O и фильтрат упаривают в вакууме; выход **III** 80%, стекловидная масса, [α]*D* +39° (*c* 2,5), R_f 0,70—0,72. К смеси 0,033 моля метилового эфира L-тирозина в 100 *мл* CH_2Cl_2 и 0,039 моля **VIII** прибавляют 0,03 моля N-тритил-L-аспарагина и через ~ 12 час. (~ 20°) 1,5 *мл* CH_3COOH; фильтрат промывают 1 н. HCl и р-ром соды и упаривают в вакууме; 1,7 *г* полученного неочищ. соединения выдерживают 1,5 часа при 25° со 140 *мл* спирта и 45 *мл* 1 н. NaOH, спирт отгоняют в вакууме, остаток смешивают со 140 *мл* H_2O и извлекают эфиром, при подкислении водн. р-ра выпадает **II**, выход 50% (неочищ.), т. пл. 213—214° (разл.; из этилацетата-сп.), [α]*D* +16° (*c* 5), R_f 0,88. К 0,1 моля γ-бензилового эфира L-глутаминовой к-ты прибавляют 30 *мл* $(C_2H_5)_2NH$, 160 *мл* $(CH_3)_2CHOH$ и ~ 50 *мл* H_2O, затем вводят 0,13 моля тритилхлорида (2 часа), по окончании р-ции (6 час.) добавляют 400 *мл* H_2O; из фильтрата при подкислении CH_3COOH выпадает γ-бензиловый эфир N-тритил-L-глутаминовой к-ты, выход 20%, т. пл. 136—140°, [α]*D* —8° (*c* 2,5), R_f 0,93. К р-ру 0,13 моля L-лейцина в 200 *мл* H_2O + + несколько капель разб. NaOH и 5 *г* MgO при охлаждении льдом и солью прибавляют (15—20 мин.) 30 *г* тозилпироглутамилхлорида (pH ⩾ 8), перемешивают 2 часа при т-ре ~ 20° и добавляют 30 *мл* конц. HCl; выход тозилпироглутамил-L-лейцина 80%, т. пл. 164—167° (из 50%-ного сп.). Смесь 27,9 *г* последнего и 130 *мл* 33%-ного р-ра NH_3 выдерживают 45 мин. при т-ре ~ 20°, упаривают в вакууме и подкисляют HCl, выход тозил-L-глутамил-L-лейцина (**IX**) 90%, т. пл. 199—201° (из водн. сп.), [α]*D* +19° (*c* 5). К 20 *г* **IX** в 1 *л* жидкого NH_3 прибавляют 7 *г* Na и 120 *г* дауэкс 50 (промыт 1 н. HCl, H_2O, 1н. NH_4OH, H_2O и высушен при 70°), отгоняют NH_3, остаток смешивают с 200 *мл* H_2O, декантируют, р-р подкисляют CH_3COOH до pH 6,6 и разбавляют 4 *л* спирта; выход L-глутаминил-L-лейцина (**X**) 70%, т. пл. 206—207°, [α]*D* +13° (*c* 5; 1 н. HCl), R_f 0,68—0,70. Суспензию 7 *г* **X** в 300 *мл* CH_3OH насыщают HCl, кипятят 15—20 мин. и упаривают в вакууме, выход хлоргидрата метилового эфира **X** 90%, т. пл. 193—197°, [α]*D* —5,2° (*c* 5; CH_3OH), R_f 0,82. Смесь 18, 1 *г* L-тирозина, 500 *мл* H_2O и 10 *г* $Cu(OOCCH_3)_2$ кипятят 1 час; через 24 часа (~ 20°) к Cu-комплексу (20,3 *г*) в 400 *мл* спирта прибавляют 8 *г* $C_6H_5CH_2Br$ и 2 *г* NaOH в 20 *мл* спирта, оставляют на 12 час. при т-ре ~ 20°, осадок суспендируют в 400 *мл* 0,1 н. NaOH, пропускают H_2S и фильтрат подкисляют CH_3COOH, выход O-бензил-L-тирозина (**XI**) 82%, т. пл. 227—230°, [α]*D* —10,7° (*c* 0,75; 1 н. NaOH), R_f 0,85; хлоргидрат метилового эфира **XI**, т. пл. 183—184°, [α]*D* +9,6° (*c* 5; CH_3OH), R_f 0,90. К суспензии 0,03 моля тритил-L-лейцина (**XII**) в 100 *мл* $CHCl_3$ при 0° прибавляют 0,03 моля PCl_5, перемешивают 20—30 мин. при 0° и разбавляют 250 *мл* петр. эфира, выпадает хлоргидрат хлорангидрида **XII**; 10,6 *г* последнего добавляют к 0,13 *г* **XI** в 100 *мл* 5%-ного р-ра соды; через 90 мин. конц. HCl высаживают N-тритил-L-лейцил-O-бензил-L-тирозин (**XIII**), выход 75%, т. пл. 186—189° (из водн. сп.), [α]*D* +7,6° (*c* 5), R_f 0,94. К 0,011 моля метилового эфира L-тирозина в 5 *мл* CH_2Cl_2 прибавляют 0,013 моля **VIII** в 4 *мл* CH_2Cl_2 и затем 0,01 моля **XII**, через 12 час. (~ 20°) добавляют 0,5 *мл* CH_3COOH, фильтрат промывают 1 н. HCl и содой, упаривают в вакууме, остаток нагревают 5 мин. при 100° с 70 *мл* 20%-ного р-ра KOH в CH_3OH и 17 *мл* H_2O, разбавляют H_2O и подкисляют CH_3COOH; выход N-тритил-L-лейцил-L-тирозина 70%, т. пл. 175—179°, [α]*D* +12° (*c* 2,5), R_f 0,92. К 4 *г* хлоргидрата метилового эфира **XI** в $CHCl_3$ и эфире прибавляют эквивалентное кол-во $(C_2H_5)_3N$, фильтрат упаривают, при обработке остатка (3,7 *г*) 3,7 *г* **XII** и 2,5 *г* **VIII** в 20 *мл* CH_2Cl_2 получают **XIII**, выход 77%, т. пл. 189—190°. К суспензии 6,6 *г* **XIII** в 70 *мл* $CHCl_3$ при 0° прибавляют 2,1 *г* PCl_5, через 40 мин. (0°) разбавляют петр. эфиром, выпавший хлоргидрат хлорангидрида **XIII** обрабатывают 3 *г* **X** в 5%-ном р-ре соды (90 мин., 0°), при подкислении CH_3COOH выпадает **I**, выход 65%, т. пл. 228—229° (из водн. сп.), [α]*D* +12,8° (*c* 2,5), R_f 0,83—0,84. Смесь 0,01 моля **XIII**, 0,11 моля метилового эфира **X** и 0,013 моля **VIII** в 40 *мл* $(CH_3)_2NCHO$ выдерживают ~ 12 час. при т-ре ~ 20°, прибавляют 0,5 *мл* CH_3COOH и фильтрат упаривают в вакууме. Остаток растворяют в этилацетате, промывают обычным спо-

собом, упаривают и неочищ. эфир нагревают 90 мин. при 25° с 20 *мл* спирта и 7 *мл* 1 н. NaOH, упаривают в вакууме при 30°, добавляют 20 *мл* H_2O, р-р промывают этилацетатом и подкисляют конц. HCl, выход **I** 76%, т. пл. 230—231°, $[\alpha]D$ +16,3° (*c* 2,5). $[\alpha]D$ определены в $(CH_3)_2NCHO$ (25°), исключения оговорены. Хроматография (нисходящая) проводилась на ватмане № 1 (C_4H_9OH-H_2O-CH_3COOH, 4 : 5 : 1).

С. Завьялов

67675. Синтез тимидина. Шоу, Уорренер (Synthesis of thymidine. Shaw G., Warrener R. N.), Proc. Chem. Soc., 1958, March, 81—82 (англ.)

Описан синтез тимидина (I) из 5-метил-2-тиоуридина (II), полученного ранее из β-метокси-α-метилакрилоилизотиоцианата (III) и 2,3,5-три-О-бензоилрибозиламина с последующим дебензоилированием. Из 1-(2′-оксипропил)-2-тиотимина, приготовленного тем же методом из 2-оксипропиламина и **III**, и CH_3SO_2Cl в C_5H_5N (∼ 20°) получено циклич. соединение (**IV**); непродолжительное нагревание его с разб. р-ром NaOH приводит к 1-(2′-меркаптопропил)-тимину, переходящему при обессеривании скелетным Ni в 1-пропилтимин. По той же схеме из II, переведенного с хорошим выходом в трифенилметильное производное, последовательно получают циклотиоуридин (V), УФ-спектр которого сходен со спектром **IV**, тиосоединение [после удаления $(C_6H_5)_3C$-группы водно-спирт. р-ром H_2SO_4] и кристаллич. I, т. пл. 180°.

Р. Топштейн

67676. О строении гипоглицина А. Реннер, Йёль, Штолль (Zur Struktur von Hypoglycin A. Renner U., Jöhl A., Stoll W. G.), Helv. chim. acta, 1958, **41**, № 2, 588—592 (нем.; рез. англ.)

Гипоглицин А (I), выделяемый из плодов *Sapindacee Blighia Sapida* (пикролонат I, т. пл. 177—179°, разл., из воды), при расщеплении нингидрином (НГ) (0,15 *г* **I** и 0,36 *г* НГ в 25 *мл* воды, кипячение 7 мин.) образует альдегид, т-ра плавления 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФГ) $C_{12}H_{12}O_4N_4$ 131—132,5° (из лед. CH_3COOH-петр. эф.). При восстановлении **I** над 5%-ным Pd/C (1 : 1) в разб. CH_3COOH поглощается 1 моль H_2. Образовавшееся соединение может быть разделено хроматографией на бумаге на две компоненты с положительными НГ-пробами (R_f 0,52 и 0,39 в *н*-C_4H_9OH-воде, R_f 0,84 и 0,76 (система А) в C_4H_9OH — вода — лед. CH_3COOH; 4 : 1 : 1). Гидролиз I конц. HCl (1 *г* в 20 *мл*, 2,5 часа) приводит к смеси β-изобутирилаланина (II) и в-ва, содержащего Cl с т. пл. 258° (разл., из CH_3OH); последние разделяются хроматографией на целлюлозе. **II** (т. пл. 169—171°, разл., из CH_3OH, R_f 0,40 (А), НГ-проба желтая) гидролизуется теплой NaOH с образованием NH_3 метилизопропилкетона (ДНФГ, т. пл. 122—123° из сп.) и глиоксиловой к-ты. **II** идентифицирован с синтетич. DL-II, полученным из бромметилизопропилкетона и диметилового эфира ацетаминомалоновой к-ты (выход 26%, т. пл. 184—187°; разл., из CH_3OH). Все сказанное подтверждает структуру **I**, предложенную ранее (РЖХим, 1958, 54126). **I** обладает гипогликемич. активностью, гидрированный **I** и **II** лишены этого свойства; приведены ИК-спектры для **I** и **II**.

С. Давыдова

67677. Строение гипоглицина А. Эллингтон, Хассалл, Пліммер (Constitution of hypoglycin A. Ellington E. V., Hassall C. H., Plimmer J. R.), Chemistry and Industry, 1958, № 11, 329—330 (англ.)

На основании ИК- и УФ-спектров гипоглицина А (I), выделяемого из плодов *Blighia sapida* и обладающего гипогликемич. активностью, и его ди- и тетрагидропроизводных, а также окислительного расщепления и гидрогенизации над Pt установлена структура **I**, как $CH_2C(=CH_2)CHCH_2CH(NH_2)COOH$ (с циклом между первым и третьим атомами C). Последняя подтверждена 84-часовым гидролизом 1 н. HCl при нагревании с образованием аминокетокислоты $(CH_3)_2CHCOCH_2CH(NH_2)COOH$ (**II**); R_f 0,58 (*н*-C_4H_9OH : CH_3COOH : вода; 4 : 1 : 5), дает желтое окрашивание с нингидрином, т. пл. 187—192°; при гидролизе **II** в 1,5 н. NaOH образуется метилизопропилкетон.

С. Давыдова

67678. Выделение новой эйкозатриеновой кислоты из масла семян *Podocarpus Nagi*. Кояма, Тояма (Koyama Yoshito, Toyama Yoshiyuki), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 8, 1223—1224 (японск.)

Из масла семян *Podocarpus Nagi* после отделения смеси линолевой и стеариновой к-т путем вымораживания ацетонового р-ра при т-ре —25° выделена новая *цис*-эйкозатриеновая (подокарповая) к-та (подтверждено ИК-спектром), бромирование ее в эфире дало гексабромид, т. пл. 152—152,5° (из бзл.), обработка гексабромида в 5 н. метанольном р-ре HCl дала метиловый эфир, $C_{21}H_{36}O_2$, $n^{20}D$ 1,4714, омыление которого привело к *транс*-эйкозатриеновой к-те, $n^{30}D$ 1,4757, т. пл. 74,5—75°, что подтверждено ИК-спектром.

Л. Яновская

67679. Полный синтез сфингозина. Шапиро, Сигал, Флауэрс (The total synthesis of sphingosine. Shapiro D., Segal H., Flowers H. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 5, 1194—1197 (англ.)

Описан синтез сфингозина, т. е. *транс*-DL-*эритро*-1,3-диокси-2-аминооктадецена-4 (D-I). Из 43 *г* $C_{13}H_{27}CHO$ и 24 *г* $CH_2(COOH)_2$ в 50 *мл* пиридина + 1,5 *мл* пиперидина (1 час, 50—55°, затем 3 часа, 80—90°) получают *транс*-гексадецен-2-овую к-ту (**II**), выход 35 *г*, т. пл. 48—49° (из петр. эф.); 57 *г* **II** + 40 *мл* $SOCl_2$ в 90 *мл* петр. эфира кипятят 4 часа, выход хлорангидрида **II** 55 *г*, т. кип. 145—148°/0,05 *мм*, $n^{25}D$ 1,4644. Конденсацией 94 *г* его с Na-ацетоуксусным эфиром (из 8,46 *г* Na в эфире, 5°, 16—18 час.) получают этиловый эфир 2-ацетил-3-оксооктадецен-3-овой к-ты (**III**), выход 80 *г*, т. пл. 34—35,5° (из сп.); при применении неочищ. хлорангидрида образуется преимущественно О-ацильный изомер **III**. Из 28 *г* анилина, 100 *мл* HCl (*d* 1,19), 330 *мл* воды и 21,5 *г* $NaNO_2$ в 40 *мл* воды получают р-р $C_6H_5N_2Cl$ и, доведя объем до 500 *мл*, добавляют 36 *г* Na_2CO_3 в 360 *мл* воды при —5°; 120 *мл* полученного р-ра прибавляют (12°, 2—3 мин.) к смеси 14,4 *г* **III** + 32 *мл* р-ра CH_3COONa (45 *г* соли в 50 *мл* воды) + + 20 *г* NH_4Cl в 1 *л* спирта, через 30 мин. вводят 100 *мл* эфира, через 12 час. (0°) отфильтровывают 14—15 *г* 2-фенилгидразона этилового эфира 2,3-диоксооктадецен-4-овой к-ты (**IV**). В отсутствие NH_4-солей эта р-ция не идет. Для очистки **IV** перекристаллизовывают из петр. эфира; при применении спирта **IV** превращается в изомерный пиридазинон (РЖХим, 1957, 44581). При восстановительном ацетилировании 11,25 *г* неочищ. **IV** (20—22°, 1,5—2 часа) образуется этиловый эфир 2-ацетамидо-3-оксооктадецен-4-овой к-ты (**V**), выход 9,3 *г*, т. пл. 63—65° (из CH_3OH); при большей продолжительности р-ции **V** загрязнен побочными продуктами, т. пл. 85—86° и 92—94°. Восстановлением 10 *г* **V** в 400 *мл* CH_3OH (0,5 *г* $NaBH_4$ в 10 *мл* воды + 4 капли 1 н. NaOH, 30 мин., 10—15°) получен этиловый эфир *эритро*-2-ацетамидо-3-оксиоктадецен-4-овой к-ты (**VI**), выход 4,8 *г*, т. пл. 64—67° (из петр. эф.); 3,6 *г* **VI** кипятят 2 часа в 30 *мл* 5%-ной HCl + 30 *мл* диоксана, охлаждают смесь, прибавляют 30 *мл* 6 н. HCl, выход хлоргидрата этилового эфира *эритро*-2-амино-3-оксиок-

тадецен-4-овой к-ты (VII) 1,5—1,8 *г*, т. пл. 110—112° (из этилацетата). Восстановлением 0,7 *г* VII в 35 *мл* тетрагидрофурана (2 *г* $LiAlH_4$ в 50 *мл* эфира, кипячение 1,5 часа) получают DL-I, выход 0,35 *г*, т. пл. 71—73° (из этилацетата); триацетил-DL-I, т. пл. 90—91° (из петр. эф.). Р-р 0,5 *г* DL-I в 15 *мл* спирта смешивают с 0,25 *г* D-глутаминовой к-ты в 30 *мл* 50%-ного спирта, полученный глутамат кристаллизуют из 80 *мл* смеси спирт + вода (10 : 1), т. пл. 136—138; последующая обработка р-ром NaOH и экстракция эфиром приводят к D-I; триацетат (VIII), т. пл. 103,5—104° (из ацетона), $[\alpha]^{24}D$ —12,8°. Приведены данные ИК-спектров DL-I, III, IV и VIII на кривые ИК-спектров DL-I и VIII (см. также РЖХим, 1956, 9931). Е. Цветков

67680. **История мускарина. Бауден, Моги** (The story of muscarine. Bowden K., Mogey G. A.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1958, **10**, № 3, 145—156 (англ.)

Обзор. Библ. 55 назв. Л. А.

67681. **К химии флавоноидов. Богнар** (Zur Chemie der Flavonoide. Bognár R.), Изв. хим. ин-т. Бълг. АН, 1957, 5, 3—16 (нем.; рез. болг., русск.)

После краткого обзора химии флавоноидов (Ф) и некоторых методов их синтеза (библ. 20 назв.) приведены результаты опытов каталитич. гидрирования 2'-оксихалкона (I) и флаванона (II). На 1-й стадии гидрирования I в спирте над 10%-ным Pd/C восстанавливается двойная связь с образованием *o*-окси-β-фенилпропиофенона; в II гидрируется CO-группа с образованием β-4-оксифлавана (III). На 2-й стадии восстанавливается CO-группа I, а в II группа C—O—C пиранового кольца с образованием в обоих случаях 1-(*o*-оксифенил)-3-фенилпропанола-1. Дальше каталитич. гидрирование не идет, и восстановление CO- до CH_2-группы достигается лишь методом Клемменсена. Восстановление I и II посредством $NaBH_4$ в CH_3OH (pH 8) приводит в обоих случаях к III. С $LiAlH_4$ I дает аморфный продукт, из II получен с хорошим выходом III. В обычных условиях каталитич. восстановление флавона (IV) не идет; с $NaBH_4$ и с $LiAlH_4$ V дает аморфные в-ва. Восстановлением флаванонола-3 (V) ранее получен рацемич. флавандиол-3,4 (РЖХим, 1957, 4360). При дегидрировании II N-бромсукцинимидом образуются IV и кристаллич. 3-бромфлаванон. Из V в этих условиях образуется флавонол-3. Легко доступные и легко превращаемые друг в друга I и II могут служить исходными в-вами для синтеза производных Ф различной степени окисления. Приведена схема превращений I и II. Р. Топштейн

67682. **Флавоноиды в цветах цмина песчаного. Ежмановская, Гжибовская,** (Flawonoidy w kwiatach kocanki. Jerzmanowska Zofia, Grzybowska Jadwiga), Acta polon. pharmac., 1958, **15**, № 1, 13—14 (польск.)

Уточнены данные о флавоноидах, найденных в цветах *Helichrysum arenarium*. «Гликозид А» (I), т. пл. (безводн.) 152—154°, $[\alpha]^{22}D$ —125° (*c* 1, сп.), имеет состав $C_{21}H_{22}O_{10}\cdot 2H_2O$ и является салипурпозидом, т. е. 5-β-D-гликозидом нарингенина; ацетат I, т. пл. 174—177°. Гидролизом I получено «в-во В», т. е. нарингенин (II). При метилировании CH_2N_2 из II и из I (с последующим гидролизом) образуется 7,4'-диметокси-5-оксифлаванон. «В-во D» является, по-видимому, апигенином, а «в-во E» — кемферолом; при ацетилировании последнего образуется 3,7,4'-триацетокси-5-оксифлавон. А. Краевский

67683. **Гиббереллоговая кислота. Часть V. Соотношение между гиббереллином A_1 и гибберелловой кислотой. Гроув, Джеффс, Малхоллэнд** (Gibberellic acid. Part V. The relation between gibberellin A_1 and gibberellic acid. Grove J. F., Jeffs P. W., Mulholland T. P. C.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1236—1240 (англ.)

Из фильтратов культур различных штаммов гриба *Gibberella fujikuroi* (*Fusarium monoiliforme*) на различных средах выделены: неочищ. гиббереллин (I), т. пл. 235—238° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ +53°, представляющий собой смесь гиббереллина A_1, $C_{19}H_{24}O_6$ (II), т. пл. 255—258° (разл.; из этилацетата), $[\alpha]^{20}D$ +38° (*c* 0,39; сп.), и гибберелловой к-ты (III), т. пл. 232—235° (разл.; из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]D$ +90°; затем фузаровая к-та, $C_{10}H_{13}O_2N$ (IV), т. пл. 100—101°; дегидро-IV, $C_{10}H_{11}O_2N$ (V), т. пл. 118—119° (обе из этилацетата); 5-оксиметилфуранкарбоновая-2 к-та, $C_3H_6O_4$ (VI), т. пл. 163—165° (разл.; из этилацетата), p*K* 3,5, и янтарная к-та. Примесь V повыш ет т-ру плавления IV; примесь II повышает т-ру плавления III. Действием CH_2N_2 в эфирном р-ре I превращен в смесь метилового эфира (МЭ) II, т. пл. 234—235° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +46° (*c* 0,41; сп.), +36,5° (*c* 0,41; ацетон), и МЭ III, т. пл. 200—203°, разделяемых хроматографированием на Al_2O_3 из C_6H_6-CH_3OH (200 : 1). При гидрировании МЭ III с 10%-ным Pd/C в этилацетате с последующим хроматографированием на Al_2O_3 получены МЭ дигидро-III (α-изомер), идентичный с МЭ II, и β-изомер его, т. пл. 227—230° (разл.; из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]^{17}D$ +74° (*c* 1,02; сп.). Очевидно II является дигидро-III и образуется в результате гидрирования двойной связи в кольце А при сохранении группы $>C{=}CH_2$. При хроматографии на бумаге значения R_f для II и III одинаковы. Приведены данные ИК-спектров IV и V и УФ-спектров V и VI. Т-ры плавления исправлены. Часть IV см. РЖХим, 1958, 18160. Д. Чернышева

67684. **О превращении койевой кислоты в 5-оксипипеколиновую кислоту, природную иминокислоту. Бейерман** (On the conversion of kojic acid to 5-hydroxypipecolic acid, a natural imino-acid. Beyerman H. C.), Recueil trav. chim., 1958, **77**, № 3, 249—257 (англ.)

Синтезирована смесь диастереоизомеров (±)-оксипипеколиновой к-ты (I). Метилированием койевой к-ты получен 2-оксиметил-5-метоксипирон-1,4 (II), выход 64%. При нагревании II с 22%-ным NH_4OH (90°, 2—3 часа) образуется 2-оксиметил-5-метоксипиридон-4 (III), выход 90%. Окислением 80 *г* неочищ. III (400 *мл* HNO_3 (*d* 1,4) + 80 *мл* HNO_3 (*d* 1,5), 20°; 3—4 дня) получают нитрат 5-метоксипиридон-4-карбоновой-2 к-ты (IV, к-та), выход 83—87%, который (0,41 моля) перемешиванием (2—3 часа) с суспензией 0,21 моля Na_2CO_3 в 450 *мл* воды переводят в свободную IV, выход до 90%, т. пл. 251—253°. Смесь 90 *г* IV с 450 *мл* $SOCl_2$ кипятят 5 час., отгоняют избыток $SOCl_2$ в вакууме, остаток кипятят с 700 *мл* абс. спирта (15 мин.), получают этиловый эфир (ЭЭ) 4-хлор-5-метоксипиридинкарбоновой-2 к-ты (V), выход 87%, т. пл. 147° (из абс. сп.). Гидрированием в абс. спирте над Pd/C (20°) V превращен в ЭЭ 5-метоксипиридинкарбоновой-2 к-ты (VI), выход 100%, т. пл. 33—34° (из петр. эф.-бзл.); хлоргидрат (ХГ) VI, т. пл. 64—67° (разл., из сп.-бзл.). Нагреванием 8 *г* ХГ VI с 40 *мл* 57%-ной HJ (3 часа, 135°) получена 5-оксипиридинкарбоновая-2 к-та (VII), выход 67%. т. пл. 253° (разл., из воды). При гидрировании 1,3 *г* VII в 25 *мг* абс. спирта + 4,7 *мл* 2 н. HCl над Pt (40—50°, 5 дней) образуется ХГ I, выход 100%; проведением через анионит он превращен в I, выход 185 *мг*, т. пл. 251—253° (разл., из воды-сп.). Гидрированием 19,9 *г* ХГ VI в 100 *мл* абс. спирта над Pt (40—50°, 4 часа) получен ХГ ЭЭ 5-метоксипипеколиновой к-ты (VIII — свободный ЭЭ), выход ~100%, т. пл. 208° (разл., из абс. сп.-бзл.), который действием NaOH в абс. спирте превращен в VIII, масло, т. кип. 70°/0,1 *мм*. Действием HJ из ХГ VIII получен неочищ.

йодгидрат I, т. пл. ~ 200° (разл.), а из него (с ионитом) — I, выход неочищ. ~ 100°, выход чистой I 78%. При кристаллизации из 90%-ного спирта I выделяется в виде моногидрата. При хроматографировании на бумаге (р-ритель фенол, насыщ. водой, нисходящий ток) I образует 2 пятна; R_f —0,7, вероятно (±)-I, и ~0,9, вероятно (±)-*алло*-I (ср. РЖХимБх, 1956, 15573). По-видимому, их можно разделить кристаллизацией из водн. спирта. 1-(3,5-динитробензоил)-I, выход 69,5%, т. пл. 177—178° (из воды, после высушивания). А. Краевский

67685. Синтезы в ряду люмифлавина. III. Хеммерих (Synthesen in der Lumiflavin-Reihe. III. Hemmerich P.), Helv. chim. acta, 1958, **41**, № 2, 514—520 (нем.; рез. англ.)

Описан синтез люмифлавинов с функциональной группой при $C_{(9)}$. Описанный ранее (см. РЖХим, 1958, 4824) N,3,4-триметил-N-нитрозанилин (I) получен из 3,4-диметиланилина действием $(CH_3)_2SO_4$ в (*изо*-$C_3H_7)_2O$ (II) при кипячении (1 час) с последующим нитрозированием продукта р-ции без его выделения. Выход I 37%, т. пл. 33—34° (из CH_3OH, —20°). Нитрование I ($HNO_3 + H_2SO_4$, —10°) приводит к его 2,6-динитропроизводному (III), выход 88%, т. пл. 78—79° (из сп.). Р-р 7 *г* III в 100 *мл* горячего спирта обрабатывают 20 *мл* 66%-ной HBr, отгоняя NOBr при добавлении спирта; при —15° выпадает N,3,4-триметил-2,6-динитранилин (IV), выход 85%, т. пл. 140—142°. Р-р 0,5 *г* IV в спирте гидрируют 1 час над скелетным Ni; к фильтрату, содержащему нестойкий триамин, прибавляют 1 *мл* лед. CH_3COOH, отгоняют спирт (100 *мм*), к остатку прибавляют 20 *мл* лед. CH_3COOH + 0,5 *г* H_3BO_3 + 0,9 *экв* гидрата аллоксана (V) (из расчета 1 *г* на 1 *л* израсходованного при гидрировании H_2); взбалтывают в атмосфере (24 часа, 20°, затем 2 часа, 40—50°); к теплому р-ру приливают равный объем II, через 15 час. (—10°) из выпавшего осадка извлекают $[HCON(CH_3)_2$ в аппарате Сокслета] черный 9-аминолюмифлавин (VI), выход 50%. При нагревании диазониевой соли VI, полученной в 4 н. HCl (0°), со спиртом или $SnCl_2$ образуется в результате дезаминирования люмифлавин (VII). При мононитровании 5 *г* I в лед. CH_3COOH (HNO_3 + $(CH_3CO)_2O$, —10°) с последующей обработкой HBr (как III) образуется N,4,5-триметил-2-нитранилин (VIII), выход (неочищ.) 55%, т. пл. 137—140° (после возгонки при 100°/0,01 *мм*); из маточного р-ра хроматографированием из петр. эфира на Al_2O_3 с вымыванием смесью C_6H_6-петр. эфир выделен N,3,4-триметил-2-нитроанилин (IX), т. пл. 59—60°, и вымыванием C_6H_6 — в-во $C_9H_{11}O_2NBr$, вероятно N,3,4-триметил-2-бром-6-нитранилин, т. пл. 99,5—102°. К р-ру диамина, полученного гидрированием 2 *г* VIII (как IV), в 25 *мл* абс. C_5H_5N (в атмосфере N_2) прибавляют 2,75 *г* 2-имида 5,5-дибромбарбитуровой к-ты, нагревают (50°, 3 часа), добавлением $CHCl_3$ осаждают 2-люмифлавимин (X). К кипящему р-ру 2,3 *г* IV в 20 *мл* спирта прибавляют 10 *мл* водн. р-ра полисульфидов, содержащего 0,91 *г* Na_2S и 0,7 *г* серного цвета (в этих условиях восстанавливается одна лишь 6-нитрогруппа IV), кипятят еще 10 мин., охлаждают (0°), фильтрат упаривают в вакууме, р-р остатка в 2 н. HCl очищают углем, фильтрат насыщают K_2CO_3, быстро извлекают свободный амин эфиром, выпаривают с 5 *мл* лед. CH_3COOH, к ацетату диамина сразу прибавляют 1 *г* V и получают (как VI) 9-нитролюмифлавин (XI), выход 0,1 *г*, т. пл. 270° (из лед. CH_3COOH-IV), возгоняется при 230°. Из диамина, образующегося при каталитич. гидрировании IX, и 1,5 *экв* V получают неочищ. изолюмифлавин, т. е. 6,7,10-триметилизоаллоксазин (XII), выход 60—70%, кристаллизуется из большого объема разб. CH_3COOH. Конденсацией диамина, полученного из IX, с изодиалуровой к-той (взбалтывание 24 часа, 20°, без доступа воздуха) получают смесь VII и нестойкого на воздухе в-ва, по-видимому, 4-дезоксилюмифлавина. Полученные флавины идентифицированы хроматографией на бумаге; приводятся значения R_f: VII, 0,33; VI, 0,29; XI 0,49; X 0,38; XII 0,39. Т-ры плавления исправлены. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 18170. Р. Топштейн

67686. Новое вещество из *Ammi visnaga* L. Фойгтлендер, Розенберг (Ein neuer Inhaltsstoff aus *Ammi visnaga* L. Voigtländer H. W., Rosenberg W.), Arch. Pharmazie, 1957, 290/62, № 8—9, 396—399 (нем.)

Из метанольного экстракта плодов *Ammi visnaga* (неочищ. келлин) извлечением $CHCl_3$ и последующим кипячением (1 час) с 1%-ным водн. р-ром KOH (для разрушения фурохромонов и кумаринов) выделено в-во, $C_{34}H_{57}O_6$ (I), выход 0,04%, т. пл. 294—297° (разл.; из диоксана), $[\alpha]^{20}D$ —40,3° (*c* 2; C_5H_5N), возгоняется при 300°/0,01 *мм*, не изменяется при кипячении с р-рами щелочей или алкоголятов. Кипячением 5 *г* I с 3 *г* безводн. CH_3COONa в 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получен тетраацетат, $C_{42}H_{65}O_{10}$, выход 6 *г*, т. пл. 161—163° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —28,5° (*c* 3; C_5H_5N). Среди продуктов окисления I CrO_3 в лед. CH_3COOH найдены HCHO и в-во, т. пл. 137—139° (из CH_3OH). Не обнаружено ни токсич., ни спазмолитич. действия I в дозах до 10 *г/кг* при испытаниях на мышах в виде суспензий в р-ре гуммиарабика. Приведены данные УФ-спектра I. Л. Нейман

67687. Исследования в области химии лишайников. Вахтмейстер (Studies on the chemistry of lichens. Wachtmeister Carl Axel), Svensk kem. tidskr., 1958, 70, № 3, 117—133 (англ.)

Обзор. Библ. 66 назв. Р. Топштейн

См. также: Углеводы и родств. соед. 68491; 25748Бх. Терпены 68617, 68620, 68621; 25727Бх. Стероиды 68515—68518, 68534, 68555; 25897Бх. Алкалоиды 66573, 67532, 68435—68440, 68507. Витамины 68426, 68546; 25895Бх. Антибиотики 68519—68523. Аминокислоты и белки 67016, 68482; 25750Бх, 25757Бх, 25763Бх, 25926Бх, 25926Бх, 25957Бх, 26064Бх. Др. природн. в-ва 68513, 68514, 68526—68530, 68615

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 67688—68289 **№ 20** **25 октября 1958 г.**

III

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
(Часть 1)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, Н. А. Ширяева*

67688. **Перспективы развития химической промышленности США. Чертенер** (Chemical processors: eager with a buck. Chartener William H.), Chem. Engng, 1956, 63, № 7, 258, 260, 262 (англ.)

Обзоры. Планы развития хим. пром-сти США в 1957—1959 гг. Предполагают, что 61% хим. предприятий будет производить новые продукты. Торговля новыми продуктами составит ~15% от всего кол-ва хим. продукции. Затраты на исследовательские работы составят 15% от всех капиталовложений в хим. пром-сти.

И. Куковкина

67689. **Применение молибдена и его производных в химической промышленности. Бедюно** (Les application du molybdène et de ses composés dans l'industrie chimique. Beduneau H.), Rev. prod. chim., 1957, 60, № 1243, 474—475, 477—478 (франц.)

Обзор. Мировая добыча Mo, его важнейшие соединения. Применение Mo как катализатора при органич. р-циях. Применение соединений Mo для получения минер. и органич. пигментов. Библ. 39 назв.

Ю. Михайленко

67690. **Оценка проекта. Часть 6. Столлуэрти** (Project estimating. Part 6. Stallworthy E. A.), Industr. Chemist, 1958, **34**, № 396, 66—70 (англ.)

Рассмотрены вопросы определения стоимости проектируемых хим. предприятий. Приведены методы использования опубликованных индексов стоимости. Библ. 6 назв. Часть 5 см. РЖХим, 1958, 57660.

Л. Херсонская

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

67691. **Определение физических и физико-химических свойств химических соединений. Бауман** (Predskazivanje nekih fizikalnih i fizikalno-kemijskih svojstava kemijskih spojeva. Bauman Egon), Nafta (Yugosl.), 1956, 7, № 11, 335—344 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Приведены методы определения применяемых в технич. расчетах констант (плотности, давления паров, теплоемкости, теплот плавления, испарения и горения, вязкости и теплопроводности) по точке кипения при атмосферном давлении и мол. структуре.

Из резюме авторов

67692. **О разрыве струи на капли. Ростовцева И. В., Оборин В. И.**, Тр. Грозненск. нефт. ин-та, 1958, сб. 20, 106—126

В связи с работой формовочного агрегата в произ-ве алюмосиликатного катализатора, получаемого в виде шариков, исследован процесс разрыва струи жидкости на капли в среде другой жидкости. Опыты проведены на небольшой лабор. установке путем введения струи воды или водн. р-ров солей в кабельное масло, вазелиновое масло и в смесь последнего с бензолом, а также на укрупненной лабор. установке посредством введения струи золя алюмосиликатного катализатора, приготовленного смешением р-ров сернокислого алюминия и жидкого стекла, в масло; обе установки по возможности моделировали производственные агрегаты. На основании опытов установлено: а) особенности процесса разрыва струи на капли и распределение капель по размерам зависят от степени турбулентности струи жидкости; б) уменьшение расхода диспергируемой жидкости приводит к более равномерному распределению капель по размерам; в) уменьшение вязкости и поверхностного натяжения жидкости, в которой движется струя другой жидкости, приводит к образованию капель меньшего размера; г) процессы образования капель при разрыве струи жидкости на обеих упомянутых лабор. установках аналогичны.

В. Герцовский

67693. **Гидродинамика решетчатых тарелок. Хоблер, Крупичка** (Hydraulika półki rusztowej. Hobler Tadeusz, Krupiczka Roman), Chem. stosow., 1957, **1**, № 2, 105—122 (польск.; рез. англ.)

Исследована гидродинамика решетчатых тарелок на системе воздух — вода в интервале значений скорости воздуха $w_g = 3 \div 10$ *м/сек*, скорости воды w_c 0,0009—0,04 *м/сек* (w_g и w_c отнесены к свободному сечению тарелки), т-ры воды 7—15°, т-ры воздуха 15—28° и ширины щелей $S = (1,85 \div 4)\cdot 10^{-3}$ *м*. Установлено соотношение между приведенной высотой слоя воды на тарелке (h_0, *m*) и основными переменными: $h_0 = 1,85\cdot 10^{-6} w_c^{0,4} w_g^{1,5} S^{-1,6}$ и соотношение $Eu' = 2,5\cdot 10^{-4} Re_c^{0,6} Re_g^{0,5} (L/S)^{1,5}$, где $Eu' = h_0 g/(w_g w_c)$ — модифицированный критерий Эйлера; Re_c и Re_g — критерии Re для жидкости и газа; $L = 1$ *м*. Ур-ния справедливы в области значений $w_c^{0,5} w_g^{1,5} h_0^2 < 0,86\cdot 10^{-2}$. Высота слоя

воды и пены на тарелке (h, *м*) связана с h_0 ур-ниями: $h(w_0)^{0,25} = 2{,}35\,(h_0 - 0{,}01)^{0,9}$ при $h_0 < 0{,}05$ *м* и $h(w_0)^{0,25} = 1{,}23\,(h_0 - 0{,}1)^{0,7}$ при $h_0 > 0{,}05$ *м*; здесь w_0 — скорость воздуха, отнесенная к полному сечению колонны (в *м/сек.*). Приведены данные, характеризующие падение давления для газового потока в зависимости от h_0.

Ю. Петровский

67694. Дискуссия по статье: Зингер, «Теоретические основы процессов псевдоожижения». Беранек, Клумпар (Theoretické podklady fluidačních procesů (Diskusní příspěvek k článku D. Singra). Beránek Jaroslav, Klumpar Ivan), Chem. průmysl, 1956, 6, № 3, 120—121 (чешск.)

К РЖХим, 1958, 25349.

67695. Дискуссия по статье: Зингер «Теоретические основы процессов псевдоожижения». Коссацкий, Бена, Есенак, Илявский. — Ответ на дискуссионную статью Беранка, Клумпара. Зингер (Theoretické podklady fluidačních procesů. (Diskusní příspěvek k článku D. Singra). Kossaczký E., Beňa J., Jesenák V., Ilavský J. — Odpověď na diskusní příspěvek J. Beránka a I. Klumpara. Singer D.), Chem. průmysl, 1956, 6, № 10, 430—433 (чешск.)

К РЖХим, 1958, 25349.

67696. Укладка зернистых материалов. Сообщение 1. Мидзуно, Токумицу (Mizuno Takaaki, Tokumitsu Yoshiharu), Кюсю дайгаку когаку сюхо, Technol. Repts Kyushu Univ., 1957, **30**, № 3, 170—175 (японск.)

Исследована пористость слоя, состоящего из одного и смеси нескольких зернистых материалов, в зависимости от условий его образования и формы зерен.

М. Гусев

67697. Расчеты эффективности улавливания взвешенной в воздухе пыли волокнистыми фильтрами. Хаунам, Уилкинс (Calculations of the filtration of airborne dust by fibrous filters. Hounam R. F., Wilkins J. E., Miss. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1958, № HP/M-43, 15 pp., ill.) (англ.)

Произведены расчеты эффективности волокнистых и бумажных фильтровальных перегородок (ФП) при разделении тонкодисперсных аэрозолей (отходящие газы атомных реакторов). Расчетное ур-ние имеет вид: $n = n_0 \exp(-\gamma h)$, где n_0 и n — начальная и конечная конц-ии твердых частиц в газе, h — толщина ФП, γ — коэф. эффективности фильтрования, зависящий от плотности ФП и эффективного радиуса волокон. Расчеты показывают, что волокнистые ФП почти полностью улавливают частицы > 2 μ; бумажные ФП улавливают $\sim 100\%$ частиц > 1 μ; для частиц $< 0{,}25$ μ эффективность ФП становится меньше 50%.

Ю. Скорецкий

67698. Осушка ацетилена карбидом кальция. Щелечник М. М., Сварочное произ-во, 1958, № 5, 39—40

Описан способ осушки ацетилена (применительно к его транспортированию по трубопроводам).

В. Герцовский

67699. Экспериментальное определение производительности центробежных тангенциальных форсунок для распыления воды. Карпис Е., Холодильн. техника, 1958, № 2, 31—36 (рез. англ.)

67700. Коэффициент сопротивления фильтровальной ткани, содержащей в порах частицы осадка, и указания по выбору фильтрующих сред. Сато (Satoh Takao), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, **21**, № 8, 481—485 (японск.; рез. англ.)

Известно, что фильтровальная ткань, содержащая в порах частицы осадка, и чистая ткань оказывают различные сопротивления при фильтровании, однако колич. соотношение между этими сопротивлениями не было установлено. Найдено, что отношение b_{fv}/r_{fv} = const, где b_{fv} — сопротивление ткани, содержащей в порах частицы осадка, (*м*$^{-1}$), r_{fv} — уд. сопротивление осадка (*м*$^{-2}$); это отношение справедливо также в том случае, если осадок является сжимаемым. Величина b_{fv}/r_{fv} и микроскопич. исследование ткани, содержащей в порах частицы осадка, дают хорошие указания для выбора подходящей фильтровальной ткани, для которой значение b_{fv}/r_{fv} должно быть $< 10^{-3}$ *м*. Из резюме авторов

67701. Степень извлечения жидкой фазы суспензии при обратимом непрерывном фильтровании с промывкой осадка. Сирато, Момпэй, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1958, **22**, № 2, 119—124 (японск.)

Описан метод обратимого фильтрования, заключающийся в том, что направление движения фильтрата сквозь фильтровальную перегородку периодически изменяется на обратное; при этом каждый цикл фильтрования состоит из стадий образования осадка, промывки его и отделения осадка от фильтровальной перегородки обратным потоком фильтрата. Приведены данные по определению кол-ва извлекаемой жидкой фазы суспензии при условии рециркуляции фильтрата. Отмечено, что метод может быть использован при отделении твердых парафинов от нефтяных продуктов.

М. Гусев

67702. Методика проведения опытов по определению качества фильтровальных материалов. Фудзии Масаси, Йокоути Рэй, Китахара Гонтиро, Хинсицу канри, Statist. Quality, Control, 1957, 8, № 12, 962—964 (японск.)

Описаны способы определения свойств фильтровальных перегородок, применяемых для разделения высоковязких, мало конц. суспензий, в частности р-ров вискозы, что сопровождается закупориванием пор фильтровальной перегородки. Приведены данные по определению постоянной в ур-нии фильтрования с закупориванием пор, первоначальной скорости фильтрования, продолжительности срока службы перегородки и степени очистки фильтруемой жидкости. М. Гусев

67703. Исследование влияния структуры осадка на скорость промышленной фильтрации. Кафаров В. В., Малиновская Т. А., Хим. наука и пром-сть, 1958, 3, № 1, 133—134

См. также РЖХим, 1957, 76178.

67704. Непрерывно действующие вращающиеся вакуум-фильтры. Ремпель (Rotary vacuum filters for continuous filtration. Rempel), Monthly Techn. Rev., 1958, **2**, № 1, 13—14 (англ.)

Кратко описаны барабанные и дисковые вакуум-фильтры, а также указаны области их применения.

В. Герцовский

67705. Вакуум-насосы системы Рута. Бюссар (La technologie des pompes à vide système Roots. Bussard M.), Vide, 1957, **12**, № 72, 425—431 (франц.)

67706. Исследование теплоотдачи и гидравлического сопротивления при течении сульфитных щелоков с высоким содержанием твердой фазы. Гримсруд (A study of heat transfer and fluid flow characteristics for sulfite spent liquor at high concentrations of solids. Grimsrud Lars), Norsk skogind., 1957, **11, № 11, 455—460, 462—465 (англ.; рез. норв.)**

Исследовалась теплоотдача и гидравлич. сопротивление при протекании сульфитных щелоков внутри вертикальной трубы, нагреваемой водяным паром; щелока содержали 57,8—45,3% твердой фазы, имели вязкость 4360—95,5 *спуаз* и значение Pr 28—344. Результаты измерения гидравлич. сопротивлений находятся в хорошем соответствии с ур-ниями для случая течения ньютоновской жидкости в гладкой трубе.

Эксперим. данные по теплоотдаче описываются ур-нием $Nu = [0{,}066 \cdot Re^{0{,}75} \cdot Pr(1 - e^{-0{,}023Pr})] \cdot [1 + 1{,}74 \cdot Re^{-1/6} \cdot (Pr - 1)]^{-1}$. А. Ровинский

67707. **Нагревание и охлаждение в трубах. Ферман** (Heating and cooling inside tubes. Furman T.), Brit. Chem. Engng, 1958, **3**, № 5, 262—265 (англ.)

Даны номограммы для определения коэф. теплоотдачи при ламинарном и турбулентном движении жидкости в трубах. Ю. Петровский

67708. **Теплоотдача конвекцией и падение давления для потока воздуха, движущегося в коридорных трубных пучках. Часть I. Установка, методика и особенности процесса. Джонс, Монро. Часть II. Обработка данных для десятирядных пучков. Грам, Макки, Монро** (Convection heat transfer and pressure drop of air flowing across in-line tube banks, Part I. Apparatus, procedures, and special effects. Jones C. E., Monroe E. S., Jr, II. Correlation of data for ten-row-deep tube banks. Gram A. J., Mackey C. O., Monroe E. S., Jr), Trans. ASME, 1958, 80, № 1, Sec. 1, 18—24; 25—34. Discuss., 34—35 (англ.)

I. Исследованы теплоотдача и сопротивление при движении воздушного потока через десятирядные коридорные пучки латунных бесшовных трубок наружным диам. 12,7 *мм* и высотой 300 *мм* в условиях охлаждения воздуха. В каждом ряду установлено по 10 трубок. Выполнены 3 серии опытов: 1) по теплоотдаче и сопротивлению в 18 пучках, отличавшихся компоновкой, в области $Re = 2000 \div 40\,000$; 2) по теплоотдаче и сопротивлению в 3 различных пучках при т-ре поступающего воздуха, изменявшейся в пределах 150—370°, и при $Re \geqslant 600$; 3) по сопротивлению 24 различных пучков в изотермич. потоке. Воздух подавался вентилятором и подогревался электронагревателями, предельная мощность которых составляла 42 *квт*; в трубках протекала вода, подававшаяся насосами. Кол-во тепла, переданное по рядам пучка, оценивалось по кол-ву воды и изменению ее т-ры; т-ра стенки вычислялась по тепловой нагрузке, расчетному значению коэф. теплоотдачи на стороне воды и термич. сопротивлению стенки. Построены кривые, характеризующие изменение коэф. теплоотдачи (h) по рядам пучка: в 3—9 рядах h остается практически постоянным, в 1-ом (иногда и во 2-ом) ряду, а также в 10-ом, он отличается, оказываясь в одних случаях выше, а в других ниже, чем в остальных рядах пучка; отклонения h тем значительнее, чем выше Re. Изменение температурного уровня не вносит каких-либо осложнений: характер зависимости $St \cdot Pr^{2/3} = f(Re)$ сохраняется. В ряде случаев отмечена вибрация трубок, сопровождающаяся сильным шумом; в этих условиях сопротивление пучка заметно возрастает.

II. Обработаны опытные данные Джонса и Монро по теплоотдаче и сопротивлению для 18 различных десятирядных трубных пучков, охватывающие следующие значения переменных: $Re = 600 \div 40\,000$; $S_T/D = 1{,}25$—6; $S_L/D = 1$—6; $y/D = 12{,}5$—60, S_T — шаг в поперечном направлении; S_L — шаг в продольном направлении; y — ширина пучка; D — наружный диаметр трубок. Опыты проводились с воздухом при $Pr = 0{,}66 \div 0{,}70$. Для всех исследованных пучков построены графики, выражающие зависимость $St \cdot Pr^{2/3}$ от Re и $f = \Delta P / [nG^2/(\rho 2g)]$ от Re, где ΔP — падение давления, n — число рядов в пучке, G — весовая скорость в узком сечении пучка, ρ — уд. вес. газа, g — ускорение силы тяжести. Теплоотдача в коридорных пучках с достаточной точностью описывается ур-нием: $St \cdot Pr^{2/3} = 0{,}33 \cdot Re^{-0{,}4}$, которое дает значение коэф. теплоотдачи на 45% более высокие, чем для единичного цилиндра в поперечном потоке воздуха. Отклонения полученных данных от приведенного ур-ния выражаются коэф. $F_H = (St \cdot Pr^{2/3}) / (0{,}33 \cdot Re^{-0{,}4})$; построены графики для ряда значений Re, показывающие зависимость F_H от S_L/D и S_T/D; значение $F_H \approx 1$ при $Re > 20\,000$ и $F_H < 1$ при меньших Re. Построены также графики, выражающие зависимость f от S_L/D и S_T/D для ряда постоянных значений Re, на основании которых установлено, что в исследованных пучках f мало зависит от Re, а в основном определяется значениями S_L/D и S_T/D; приведен график, позволяющий определять f в зависимости от S_L/D и S_T/D.

Ю. Петровский

67709. **Теплообмен в лобовой точке. Мотулевич В. П.,** Научн. тр. Моск. лесотехн. ин-та, 1958, вып. 9, 89—100

Предложен метод расчета теплообмена в лобовой точке плоскосимметричных и осесимметричных тел, омываемых потоком несжимаемой жидкости, отличающийся тем, что при решении не используются ур-ния пограничного слоя. Результаты теоретич. расчета теплообмена удовлетворительно согласуются с эксперим. данными. Р. Артым

67710. **Расчет параметров охлаждаемой парогазовой смеси при малых концентрациях пара. Резникович К. И.,** Теплоэнергетика, 1958, № 4, 75—79

Исследован процесс конденсации паров парогазовой смеси в условиях, когда паросодержание мало, т-ра охлаждающей среды t_0 постоянна. Увлажненный воздух продувался через одиночную горизонтальную трубку длиной 6 *м*, охлаждаемой извне рассолом при т-ре до —7°; расход воздуха $(50 \div 180) \cdot 10^3$ *кг/м² час*, начальная т-ра воздуха 15—50°, относительная влажность $\varphi = 0{,}4 \div 1$. Зависимость диффузионного критерия Nu_D от скорости паровоздушной смеси описывается ур-нием $Nu_D = 0{,}022\ Re^{0{,}8}$. Найдено, что при малых конц-иях пара между коэф. массоотдачи β и теплоотдачи α имеет место соотношение $\alpha/\beta = C_p \cdot P \cdot \mu_г / \mu_п$, где C_p — теплоемкость газа, P — давление смеси, $\mu_г$ и $\mu_п$ мол. веса газа и пара. Предложено расчетное ур-ние для приближенного расчета поверхности конденсатора; если t_0 изменяется не более, чем на 5—10°, предложенное ур-ние дает результаты, достаточно точные для практич. целей. А. Ровинский

67711. **Теплоотдача при кипении. Корнбихлер, Кретцингер** (Der Wärmeübergang beim Sieden. Kornbichler Heinz, Kretzinger Norbert), AEG-Mitt., 1958, 48, № 1, 30—37 (нем.)

Рассмотрены основные закономерности теплоотдачи при кипении жидкостей, нагретых и недогретых до т-ры кипения; показано влияние давления, скорости движения жидкости, материала и формы поверхности нагревания на коэф. теплоотдачи и крит. тепловую нагрузку. Р. Артым

67712. **Теплоотдача при поверхностном кипении воды. Полетавкин П. Г., Шапкин Н. А.,** Теплоэнергетика, 1958, № 5, 49—54, 2 (рез. англ.)

Приведены результаты исследования теплоотдачи при поверхностном кипении воды, полученные в замкнутом циркуляционном контуре, опытным участком которого являлась нагреваемая электрич. током труба из нержавеющей стали внутренним диам. 5,6 *мм* и длиной 225 *мм*. Основные параметры изменялись в следующих пределах: давление P 7—41 *ата*, недогрев жидкости до т-ры кипения Δt 3—120°, скорость циркуляции W 0,7—11,5 *м/сек*, тепловая нагрузка поверхности нагревания q до $2{,}5 \cdot 10^6$ *ккал/м² час*. В результате обработки опытных данных получено ур-ние: $\alpha/\alpha_k = 1{,}5 \times 10^{-4} q^{0{,}7} P^{0{,}25} / W^{0{,}63}$ для $\Delta t \leqslant \Delta t_{пред}$ и $\alpha/\alpha_k = 9{,}5 \times$

$\times 10^{-4} q^{0,7} P^{0,1} / (W \Delta t)^{0,63}$ для $\Delta t \geqslant \Delta t_{пред}$, где α и α_k соответственно коэф. теплоотдачи при поверхностном кипении и конвективном теплообмене, $\Delta t_{пред} = 15 \cdot P^{-0,15}$, °С. Величина α_k определяется по ур-нию Михеева М. А. (Изв. АН СССР, ОТН, 1952, № 10). Показано, что установленные ур-ния хорошо согласуются также с опытными данными ЭНИН АН СССР. Р. Артым

67713. **Экспериментальное изучение пузырькового кипения при пониженных давлениях. Нисикава, Уракава** (Nishikawa Kaneyasu, Urakawa Kazuma), Нихон кикай гаккай ромбунсю, Trans. Japan Soc. Mech. Engrs, 1957, **23**, № 136, 935—939 (японск.; рез. англ.)

Для выяснения процесса кипения жидкостей при пониженных давлениях P выполнено исследование теплоотдачи при кипении воды на нагреваемой горизонтальной пластине. В опытах P и тепловая нагрузка поверхности нагревания q изменялись в пределах: $P = 0{,}4 \div 1{,}033$ *кг/см²*, $q = (9 \div 30) \cdot 10^3$ *ккал/м² час.* Подтверждено, что с увеличением P отрывный диаметр d и частота отрыва f пузырей возрастают. При пониженных P образование пузырей на поверхности нагревания не подчиняется строгим закономерностям. Выяснен физ. смысл. коэф. давл. $f_p = P/P_s$, входящего в обобщенное ур-ние для определения коэф. теплоотдачи (РЖХим, 1958, 11546) $f_p = (n/n_s)^{1/2} (r\gamma'' d^3 f) / (r_s \gamma_s'' d_s^3 f_s)$, где n — число центров парообразования, r — теплота испарения, γ'' — уд. вес пара; индекс s указывает соответствующие физ. константы при определенном фиксированном давл. P_s. Р. Артым

67714. **Образование и распределение паровой фазы при кипении. Иген, Динги, Частейн** (Vapor formation and behavior in boiling heat transfer. Egen R. A., Dingee D. A., Chastain J. W. Paper. Amer. Soc. Mech. Engrs, 1957, № A-74, 9 pp., ill.) (англ.)

Изучено применительно к задачам теплообмена при кипении влияние на образование и распределение пара в прямоугольном канале тепловой нагрузки q, весовой скорости потока w и т-ры жидкости на входе в канал t. Область изменения переменных: $q = (0{,}1 \div 1{,}4) \cdot 10^6$ *ккал/м²час*; $w = (3{,}4 \div 4{,}4) \cdot 10^6$ *кг/м²час*; $t = 260 \div 330°$; давл. 141 *ата*. Объемн. доля пара α определялась по рассеянию γ-излучения. Установлено, что при постоянных q и весовой доле x пара α не зависит от w и t при условии, что последняя значительно ниже т-ры, необходимой для возникновения пузырькового кипения. В области $x < 10\%$ величина α является сложной функцией q и x, а отношение скорости пара к скорости жидкости остается постоянным и равным 1,07. В области $x \approx 0$ установлена зависимость $\alpha = f(q,x)$ и показано, что с увеличением x зависимость от q уменьшается. Р. Артым

67715. **Проблема теплоотдачи в технике работы с псевдоожиженным материалом. Циборовский, Рошак** (Pogląd na problematykę cieplną techniki fluidyzacyjnej. Ciborowski Janusz, Roszak Jerzy), Przem. chem., 1958, **37**, № 2, 103—108 (польск.; рез. русск., англ.)

Обзор. Библ. 32 назв. В. Герцовский

67716. **Теплоотдача от стенки колонны к неподвижному, псевдоожиженному и фонтанирующему слою. Классен, Гишлер** (Heat transfer from column wall to bed in spouted, fluidized and packed systems. Klassen J., Gishler P. E.), Canad. J. Chem. Engng, 1958, **36**, № 1, 12—18 (англ.)

Исследование теплоотдачи от стенки к слою проводилось в цилиндрич. аппаратах диам. 152 и 304 *мм*, снабженных рубашками, в которые подавался греющий пар. В качестве гранулированного материала использовались частицы песка (диам. 0,59 *мм*), шарики искусств. корунда (диам. 3,48 *мм*), зерна риса и пшеницы. Т-ры греющей стенки и радиальный температурный профиль слоя измерялись медь-константановыми термопарами. В результате сравнения зависимостей α от скорости газа для неподвижного, псевдоожиженного и фонтанирующего слоев установлено, что в начале псевдоожижения α резко возрастает, достигая максим. значений, которые для фонтанирующего слоя на 25—75% ниже, чем для псевдоожиженного. В противоположность псевдоожиженному слою в фонтанирующем слое α возрастает с увеличением диам. частиц и не зависит от диам. аппарата. А. Коган

67717. **Теплообмен между плоской плитой и жидкостью, в которой находятся источники тепла. Уайтман** (Heat transfer between a flat plate and a fluid containing heat sources. Whiteman I. R.), Trans. ASME, 1958, **80**, № 2, 360—362 (англ.)

Получены ур-ния, позволяющие рассчитывать тепловой поток по заданным т-ре плиты и интенсивности источников тепла, а также т-ру плиты по тепловому потоку и интенсивности источников тепла. В. Коган

67718. **Использование гидравлической аналогии для изучения теплообменников. II. Применение системы с капиллярным устройством переменного гидравлического сопротивления для исследования противоточного теплообменника. Прохазка, Ландау, Стандарт** (Hydraulická obdoba pro studium výměníku tepla. II. Obdoba s kapilárou proměnlivé vodivosti pro protiproudý výměník tepla. Procházka Jaroslav, Landau Josef, Standart George), Chem. listy, 1957, **51**, № 5, 790—798 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 5, 1343—1352 (англ.; рез. русск.)

На основании результатов опытов даны соотношения для определения размеров различных частей противоточных теплообменников. Описаны конструкция и свойства капиллярного устройства с регулируемым гидравлич. сопротивлением. Указано, что выведенные соотношения могут быть использованы для расчета теплообменников со смешанным током и несколькими потоками жидкости. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 49531. M. Ryba

67719. **К вопросу о расчете теплообменников. Славянов Ю. Н.**, Тр. Ленингр. хим.-фармацевт. ин-та, 1958, вып. 4, 12—18

Предложен метод непосредственного определения поверхности теплообменников (Т), минуя промежуточный расчет коэф. теплопередачи. Получены расчетные ур-ния, дающие функциональную зависимость между геометрич. размерами кожухотрубного или спирального Т, напр. его длиной, и основными параметрами: гидравлич. радиусом, температурными разностями и определяющими критериями; эти ур-ния наглядно показывают влияние каждого параметра и позволяют рационально сконструировать Т для заданных условий. А. Ровинский

67720. **Тепловые характеристики теплообменных аппаратов. Соколов Е. Я.**, Теплоэнергетика, 1958, № 5, 38—43, 2 (рез. англ.)

Для определения производительности теплообменных аппаратов при переменном режиме выведено ур-ние характеристики путем совместного решения ур-ний теплопередачи и теплового баланса: $q = Q/\Delta = \{[a/(Gc)_{\text{б}}] + [b/(Gc)_{\text{м}}] + [1/(kf)]\}^{-1}$, где q — теплопроизводительность аппарата на 1° максим. разности т-р (Δ) между греющим и нагреваемым теплоносителями, *ккал/час град*; $(Gc)_{\text{б}}$ и $(Gc)_{\text{м}}$ — больший и меньший тепловые эквиваленты теплоносителей, *ккал/час град*; k — коэф. теплопередачи, *ккал/м² час град*; f — поверхность теплопередачи, *м²*; a и b — коэф., значения которых определяются схемой движения теплоносителей (для наиболее часто встречающихся случаев противотока, перекрестного тока и прямотока, a 0,35—0,65 и

b 0,65). При выводе ур-ния среднелогарифмич. разность т-р заменена ур-нием $\Delta t_{ср} = \Delta - a(\delta t)_м - b(\delta t)_б$, где $(\delta t)_м$ и $(\delta t)_б$ — меньшая и большая разности т-р теплоносителей в аппарате; в практически важных пределах изменения разности т-р на холодном и горячем концах аппарата ур-ние дает отклонения от среднелогарифмич. разности т-р в пределах ±6,5%. Получены модификации ур-ния, выражающего q, для аппаратов, в которых теплообмен сопровождается изменением агрегатного состояния одного или обоих теплоносителей. Анализ этих ур-ний показывает, что q пропорциональна Δ. Показано, что расчетные характеристики для ряда аппаратов хорошо согласуются с опытными данными, полученными в различных режимах работы. Ю. Петровский

67721. Характеристики межтрубного пространства кожухотрубных теплообменников. Упрощенная методика оценки для промышленных теплообменников. Тинкер (Shell-side characteristics of shell-and-tube heat exchangers. A simplified rating system for commercial heat exchangers. Tinker Townsend), Trans. ASME, 1958, **80**, № 1, Sec. 1, 36—49. Discuss., 49—52 (англ.)

Предложена методика расчетного определения коэф. теплоотдачи и сопротивления на стороне межтрубного пространства кожухотрубных теплообменников с поперечными перегородками, основанная на обобщении обширного эксперим. материала. Рекомендуемые расчетные ур-ния учитывают размер трубок, характер их размещения, шаг, направление потока, способ расположения перегородок, их размеры, протекание жидкости через зазоры. Ю. Петровский

67722. Исследование физических основ рабочего процесса топок и печей. Ред. Вулис Л. А. Алма-Ата, АН КазССР, 1957, 472 стр., илл., 31 р. 25 к.

В книге, в частности, помещены следующие статьи: 1) Струйные задачи прикладной газодинамики. Вулис Л. А., 15—33; 2) Некоторые точные решения в теории струй несжимаемой жидкости. Кашкаров В. П., 54—63; 3) Исследование слабозакрученных струй. Устименко Б. П., 64—85; 4) Исследование сложных турбулентных течений. Вулис Л. А., Кашкаров В. П., Леонтьева Т. П., 86—111; 5) Турбулентное движение несжимаемой жидкости в следе за плохо обтекаемым телом. Вулис Л. А., Исатаев С. И., 112—124; 6) Распространение свободной турбулентной струи газа. Терехина Н. И., 125—147; 7) Приближенный расчет распределения скорости и т-ры в свободных турбулентных струях сжимаемого газа. Вулис Л. А., Мироненко Т. К., Терехина Н. Н., 148—165; 8) Задача о плоском крае струи сжимаемого газа. Кашкаров В. П., 166—174; 9) Исследование двухфазных свободных струй. Бухман С. В., Чернов А. П., 175—189; 10) Исследование лучистого обмена энергией методом световых моделей. Вулис Л. А., Клингер В. Г., 193—210; 11) К исследованию температурного поля методом электротепловой аналогии. Поцелуйко В. А., Трофименко А. Т., 242—251; 12) Некоторые методы определения коэф. диффузии газов. Косов Н. Д., 285—290; 13) О температурной зависимости коэф. диффузии газов. Косов Н. Д., 291—296; 14) Некоторые особенности горения зольного угля (Частица и слой). Фаворский В. В., 345—360; 16) Горение пылеугольного факела. Резников А. Б., 361—379; 16) О сжигании многозольных углей в циклонной топке. Тонконогий А. В., Басина И. П., 445—456. В. Герцовский

67723. Современное состояние холодильной промышленности. I. Производство холода. Бийардон (Etat actuel de l'industrie frigorifique. I. La production du froid. Billardon R. E.), Techn. mod., 1958, **50**, № 1, 1—7 (франц.; рез. англ.)

Обзор последних достижений в технике умеренного охлаждения (конструкции конденсаторов, методы регулирования холодопроизводительности компрессоров, новые изоляционные материалы). З. Хаимский

67724. Многоступенчатые холодильные установки. Часть 2. Стоккер (Multi-stage refrigeration systems. Part 2. Stoecker W. F.), Industr. Refrig., 1958, **134**, № 3, 26—28, 30 (англ.)

Рассмотрены и оценены схемы холодильных установок, работающих по паровому циклу с двухступенчатым регулированием и переохлаждением паров хладагента после сжатия в ступени низкого давления. Показана целесообразность таких схем, дающих существенную экономию в затратах энергии на получение холода, а также улучшающих условия эксплуатации установок. Ю. Петровский

67725. Холодильная установка производительностью 1 млн. *ккал/час* при температуре —73°С. Гоголина Т., Рыбкин Е., Холодильн. техника, 1958, № 2, 16—19 (рез. англ.)

67726. К вопросу о новых теплоносителях для заводской теплообменной аппаратуры. Робин В. А., Теплоэнергетика, 1958, № 5, 61—63 (рез. англ.)

Приведены теплофиз. свойства нового теплоносителя — эвтектич. смеси $SbBr_3$ и $SbCl_3$, содержащей 56% $SbCl_3$ и имеющей т. пл. ~38°. Свойства этой эвтектич. смеси сопоставлены с аналогичными свойствами смеси $AlBr_3$ и $AlCl_3$ (РЖХим, 1956, 77001) и ВОТ. Новый теплоноситель может быть применен при т-рах до 500°; он отличается большой стойкостью по отношению к влаге воздуха, причем гидролизованный продукт легко восстанавливается путем простой перегонки. Коэф. теплоотдачи α, *ккал/м² час град*, при кипении смеси $SbBr_3$ и $SbCl_3$ в условиях свободной конвекции и естественной циркуляции может быть определен по ур-нию $\alpha = 0{,}7 \cdot q^{0,7}$, где q — тепловая нагрузка поверхности испарения, *ккал/м² час*. А. Ровинский

67727. Массо- и теплоотдача с поверхности эллипсоидов в поток, симметричный относительно оси. Гэ Шао-Янь, Согин (Laminar mass and heat transfer from ellipsoidal surfaces of fineness ration 4 in axisymmetrical flow. Ko Shao-Yen, Sogin H. H.), Trans. ASME, 1958, **80**, № 2, 387—390 (англ.)

Исследована массоотдача с поверхности, образованной полуэллипсоидом, сочлененным с цилиндром, в симметричный относительно оси воздушный поток при значениях $\mathrm{Re} = GS/\mu = 32\,500 \div 280\,000$, которым соответствует линейная скорость набегающего потока U 8,2—39,6 *м/сек* (G — весовая скорость воздуха, *кг/м² час*; S — длина образующей полуэллипсоида, *м*; μ_f — вязкость, *кг/м час*). Эллипсоиды характеризуются отношением осей 4 : 1, диам. 25 и 50 *мм* в месте сопряжения с цилиндром и выполнены из нафталина. Кол-во сублимировавшегося нафталина определялось весовым методом и составляло 100—400 *мг*; т-ра воздуха изменялась в пределах 16,7—30°. Получено эмпирич. критериальное ур-ние, описывающее теплоотдачу с поверхности полуэллипсоида в воздушный поток: $[h/(G \cdot C_p)](\mathrm{Pr})^{2/3}(\mathrm{Re})^{1/2} = 0{,}76$, которое удовлетворительно согласуется с теоретич. решением задачи (h — коэф. теплоотдачи, *ккал/м² час град*; G_p — теплоемкость воздуха, *ккал/кг град*). Полученные результаты представляют интерес при расчете антиобледенительных устройств для самолетов. Ю. Петровский

67728. Коэффициент массопередачи для пленки жидкости в неподвижных пористых слоях. Яги, Вакао (Yagi Sakae, Wakao Noriaki), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1958, **22**, № 2, 82—86 (японск.; рез. англ.)

Исследован коэф. массопередачи для пленки жидкости, соприкасающейся с поверхностью пор в непод-

вижном пористом слое. Получены данные по скорости растворения β-нафтола пропусканием воды сквозь поры, стенки которых были покрыты этим в-вом. Пористые слои состояли из частиц песка или стеклянных шариков. Опыты проводились при модифицированном критерии Re = 1 ÷ 2000, и критерии Sc = 1 ÷ 1700. Размеры частиц песка были равны 0,764 и 0,909 *мм*, а размеры стеклянных шариков составляли 0,764, 1,08 и 2,50 *мм*; диаметр пористых слоев изменялся от 10,7 до 16,0 *мм*. Анализ р-ра производился спектрофотометром. Установлено, что при условиях, в которых производились опыты, турбулентная диффузия в радиальном направлении мало влияет на коэф. массопередачи для пленки жидкости. Найдены следующие зависимости: $Sh = 0{,}6 \cdot Sc^{1/3}Re^{1/2}$ для $Re < 40$; $Sh = 0{,}2 \cdot Sc^{1/3}Re_p^{0,8}$ для $Re > 40$. Из резюме авторов

67729. Влияние диффузии влаги на теплопроводность изоляции холодильников. Глазер (Wärmeleitung und Feuchtigkeitsdurchgang durch Kühlraumisolierungen. Glaser H.), Kältetechnik, 1958, **10**, № 3, 86—91 (нем.; рез. англ., франц.)

Увлажнение изоляции холодильников рассматривается как процесс конденсации диффундирующих в изоляцию паров воды при условии, что их парц. давление больше давления насыщ. водяного пара при т-ре в рассматриваемой точке изоляции. Выводится ур-ние для расчета кол-ва влаги, диффундирующей в изоляцию; в качестве движущей силы принимается производная давления насыщ. пара по толщине изоляции. При расчете используются усредненные значения производной давления насыщ. пара по толщине изоляции. В. Коган

67730. Метод расчета кратности массообмена в ректификационных аппаратах. Батунер Л. М., Тр. Ленингр. хим.-фармацевтич. ин-та, 1958, вып. 4, 19—28

Предложен метод аналитич. расчета процесса ректификации бинарных смесей с постоянной летучестью компонентов при постоянной флегме с помощью матриц и ур-ний в конечных разностях. Решение получено в виде ур-ния для определения числа теоретич. тарелок при известных уравнении кривой равновесия и рабочей линии процесса ректификации. А. Ровинский

67731. Приближенный расчет периодически действующих ректификационных колонн. Фу Цзюй-фу, Ж. прикл. химии, 1958, **31**, № 4, 525—532

Предложен приближенный аналитич. метод расчета периодич. ректификации идеальных бинарных смесей в колонне с достаточно большим числом тарелок. При этом принято: число тарелок настолько велико, что конец рабочей линии находится вблизи от кривой равновесия; мгновенное кол-во пара, поднимающееся в данный момент в колонне, постоянно в любом ее сечении. Миним. число тарелок (n), при котором метод дает достаточно точные результаты, зависит от значений рабочего флегмового числа (R), относительной летучести (α) и состава кубовой жидкости; n уменьшается по мере уменьшения R и α. Метод применен для определения продолжительности ректификации, среднего состава дистиллята и кубового остатка при осуществлении периодич. ректификации с постоянным R, а также среднего флегмового числа при переменном R и постоянном составе дистиллята. Ю. Петровский

67732. Определение минимального флегмового числа. Бачелор (How to figure minimum raflux. Bachelor James B.), Petrol. Refiner, 1957, **36**, № 6, 161—170 (англ.)

Изложен аналитич. метод определения миним. флегмового числа при ректификации многокомпонентных смесей, свободный от обычных ограничений (постоянство относительных летучестей компонентов и мол. потоков жидкости и пара по высоте колонны). Применение метода показано на примере определения миним. значения флегмового числа, необходимого для ректификации восьмикомпонентной смеси. Рассмотрены случаи ввода исходной смеси при т-ре кипения, при т-ре ниже точки кипения, а также в виде парожидкостной смеси. Ю. Петровский

67733. Оптимальная конструкция колпачковых тарелок. Гельбин (Der günstigste Entwurf von Glockenböden. Gelbin David), Chem. Technik, 1958, **10**, № 1, 22—28 (нем.)

См. также РЖХим, 1957, 3280, 53502; 1958, 11576.

67734. Исследование и расчет абсорбционных и ректификационных колонн с регулярной насадкой. Жаворонков Н. М., Малюсов В. А., Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 185—192

Исследованы гидравлич. сопротивление и массообмен в вертикальных колоннах нескольких типов с регулярной насадкой (Н): 1) трубках с орошаемыми стенками; 2) колонне диам. 250 *мм* с трубчатой Н; 3) колонне диам. 100 *мм* с проволочной Н в виде 146 медных проволок диам. 2 *мм*, натянутых на высоту 10 *м*; 4) колонны с плоскопараллельной Н (из полотнищ хлопчатобумажной ткани, деревянных досок, параллельных железных листов, уложенных накрест пакетов железных листов). Наиболее эффективной оказались плоскопараллельные листовые Н: сопротивление их в 50—60 раз меньше, чем для Н из колец Рашига 25×25 *мм* и в 200 раз меньше, чем для Н из кусков кокса размером 9—16 *мм*; при небольших плотностях орошения ($L < 5$ *м³/м² час*) сопротивление таких Н подсчитывается по ур-нию, справедливому для сухой Н, а для $5 < L < 50$ *м³/м² час* в это ур-ние входят эквивалентный диаметр ($d_э$, *см*), учитывающий толщину пленки жидкости, и относительная скорость газа (сумма скоростей газа и на поверхности пленки текущей жидкости). Высота, эквивалентная единице переноса (h, *см*), для плоскопараллельных Н в условиях ректификации при ламинарном потоке пара ($Re_г < 1000$) выражается ур-нием: $h = 0{,}069 d_э Re_г \cdot Pr_г$, а при турбулентном потоке ($Re_г > 1000$): $h = 11{,}1\, d_э^{0,64} Re_г^{0,23} Pr_г^{0,67}$. При расстоянии в 10 *мм* между листами Н и в области $Re_г = 1000 \div 3000$ величина $h = 0{,}6 \div 0{,}9$ *м*, что близко к соответствующему значению h для колец Рашига 25×25 *мм* или 35×35 *мм*. На основании опытов по абсорбции CO_2 и NH_3 водой для тех же насадок получены эмпирич. ур-ния, выражающие частные коэф. массоотдачи на стороне жидкости ($k_ж$) и газа ($k_г$): $k_ж \cdot \delta / D_ж = Nu_ж = 0{,}011 \cdot Re_ж Pr_ж^{0,5}$ и $k_г d_э / D_г = Nu_г = 0{,}013 (a/10)^{0,45} \cdot Re_{отн}^{0,19} Pr_г^{0,5}$, где δ — толщина пленки жидкости на поверхности листов; $D_ж$ и $D_г$ — коэф. диффузии поглощаемого компонента в жидкости и газе; a — ширина канала, *мм*; $Re_{отн}$ включает относительную скорость газа. Результаты исследования выявили большие преимущества плоскопараллельных Н при обработке больших кол-в газа и жидкости, а также при вакуумной дистилляции. Ю. Петровский

67735. О кинетических закономерностях при абсорбции барботажным методом. Мочалова Л. А., Кишиневский М. Х., Ж. прикл. химии, 1958, **31**, № 4, 533—542

Изучена зависимость периода ($\Delta\tau$) обновления поверхностного слоя от условий барботажа и от вязкости (η), а также коэф. массоотдачи на стороне жидкости ($k_ж F$) от η в процессах абсорбции, сопровождающейся хим. р-цией. Опыты проводились с системами

CO_2 — водн. р-ры NaOH, CO_2 — водн. р-ры Na_2CO_3, CO_2 — водоаммиачные р-ры при т-ре 5 и 45° в двух различных стеклянных барботерах: 1) диам. 50 *мм* с барботажной трубкой диам. 5 *мм*, погруженной в р-р на глубину 17 *мм*; 2) диам. 35 *мм* с трубкой диам. 2 *мм*, погруженной на глубину 45 *мм*. Расход газа составлял 0,6 *л/мин* (пузырьковый режим) и 3,12 *л/мин* (струйный режим), соответственно. Установлено, что ($\Delta\tau$) не зависит от диаметра и формы отверстия для подачи газа, а также от объемного расхода газа через одно отверстие; ($\Delta\tau$) связан с η ур-нием: $(\Delta\tau) = B(\eta)^2$, где $B = 2{,}2$, если выражать η в *спуазах* и ($\Delta\tau$) в минутах. Величина $(K_{ж} \cdot F)$ обратно пропорциональна η.

Ю. Петровский

67736. **Минимальная эквивалентная высота насадки в абсорбционных, ректификационных и экстракционных насадочных колоннах. Кафаров В. В., Дытнерский Ю. И.**, Ж. прикл. химии, 1958, **31**, № 4, 631—633

В режиме развитой свободной турбулентности (режиме эмульгирования) достигается максим. разделяющая способность колонны и миним. эквивалентная высота насадки ($h_э$, *м*). В результате обработки большого числа опытных данных для различных систем и насадок (Н) получено ур-ние: $h_э/d_э = 24\,[W_л^2/(g \cdot d_э)]^{-0,2}$, где $d_э = 4F_c/\sigma$ — эквивалентный диаметр Н, *м*; F_c — свободное сечение Н, $м^2/м^2$; σ — уд. поверхность Н, $м^2/м^3$; $W_л$ — скорость легкой фазы, *м/сек*; $g = 9{,}81$ $м/сек^2$. Из ур-ния следует, что $h_э$ зависит от $W_л$ и размеров Н; однако $W_л$ определяется нагрузкой колонны по обеим фазам, их уд. весами, вязкостями и поверхностными натяжениями. Ур-ние применимо для определения $h_э$ в режиме эмульгирования в системах газ — жидкость (абсорбция), пар — жидкость (ректификация) и жидкость — жидкость (экстракция).

Ю. Петровский

67737. **Абсорбционные аппараты основной химической промышленности. Рамм В. М.**, Сообщ. о научно-техн. работах. Научн. ин-т удобр. и инсектофунгисидов, 1958, вып. 6—7, 3—9

Дана краткая характеристика основных типов абсорбционных аппаратов(пленочных, барботажных и распыливающих) и указаны способы интенсификации их работы. Отмечено, что кольцевая насадка, чаще всего применяемая в пленочных абсорберах, имеет существенные недостатки; целесообразен переход к упорядоченным насадкам, напр. блочным или пакетным, которые обладают малым гидравлич. сопротивлением.

Ю. Петровский

67738. **Ионный обмен — новый процесс в химической технологии. Сантос** (El cambio de ion, nueva operacion **unitaria en ingenieria quimica**. Santos Agustin Alonso), Rev. Univ. Madrid, 1957, **6**, № 22—23, 239—275 (исп.)

Обзор. Библ. 12 назв.

67739. **Межфазное сопротивление, адсорбция и поверхностное натяжение в отдельной капле при экстракции в системе жидкость — жидкость. Мельхус, Терьесен** (Interfacial resistance, adsorption and interfacial tension in single drop liquid — liquid extraction. Melhus B. J., Terjesen S. G.), Chem. Engng Sci., 1957, 7, № 1-2, 83—88 (англ.; рез. франц., нем.)

На основе разработанной ранее теории (РЖХим, 1956, 70626) выведено ур-ние состояния для пленки адсорбированного поверхностноактивного в-ва (ПАВ) для системы вода — йод — четыреххлористый углерод при 25°; $a_0 = 412[0{,}1 \ln (1 - A_0\Gamma) - 0{,}9A_0\Gamma]\Delta\gamma^{1-}$, где a_0 — эффективное поперечное сечение адсорбированной молекулы ПАВ в А°; A_0 — эффективная поверхность поперечного сечения адсорбированных молекул ПАВ в *см²/моль*; Γ — конц-ия ПАВ на поверхности в $моль/см^2$; $\Delta\gamma$ — уменьшение поверхностного натяжения, вызываемое ПАВ, *дн/см*. Значение $A_0\Gamma$ вычисляли из изотермы адсорбции. Изменение поверхностного натяжения в зависимости от конц-ии ПАВ определяли экспериментально по деформации падающей капли четыреххлористого углерода в водн. среде. Капли фотографировали при помощи камеры, связанной с фотоэлементом и разрядной импульсной лампой. Из ур-ния состояния получили значение a_0, равное 39 А°, близкое к ожидаемому. Показано, что межфазовое сопротивление, вызываемое добавлением ПАВ, пропорционально доле поверхности, покрываемой адсорбированными молекулами ПАВ. Сделан вывод, что межфазовое сопротивление и поверхностное натяжение являются различными проявлениями адсорбции.

К. Сакодынский

67740. **Многоступенчатый аппарат для проведения противоточной экстракции производительностью в несколько литров в час. Зигнер, Кёли** (Eine vielstufige Gegenstromextraktionsapparatur mit einem Durchsatz von mehreren Litern pro Stunde. Signer R., Köhli E.), Chimia, 1958, **12**, № 3, 83 (нем.)

Испытан противоточный экстракционный аппарат, представляющий собой горизонтальный барабан диам. 40 *см* и длиной 15 *см*, разделенный вертикальными перфорированными перегородками на 30 камер. Диаметр отверстий в перегородках 0,8 *см*. Испытания проводили на системе вода — бензамид — уксусный эфир. При противотоке 1 *л/час* воды и 0,3 *л/час* уксусного эфира достигали степени извлечения бензамида, соответствующие 15 теоретич. ступеням разделения.

К. Сакодынский

67741. **Применение центробежного аппарата для экстракции в системе жидкость — жидкость. Бауэр** (Proposed liquid — extraction device using a centrifugal field. Bauer S. G.), Brit. Chem. Engng, 1958, 3, № 3, 128—129 (англ.)

Выполнено сравнение обычной непрерывной противоточной экстракционной колонны и центробежного аппарата. Показано, что для системы вода — гексон, характеризующейся в обычной колонне значением $ts = 2190$ $см^2сек/см^3$ (s — поверхность межфазового контакта, t — время прохождения капли дисперсной фазы через сплошную), можно заменить обычную колонну высотой 6 *м* центробежным аппаратом диам. 15—25 *см* при скорости вращения 1500 об/мин.

К. Сакодынский

67742. **Дисковый противоточный экстрактор для жидкостей, легко образующих эмульсию. Янцен, Клиппель** (Über Scheibenextraktoren für die Gegenstromverteilung von leicht emulgierenden Flüssigkeitspaaren. Jantzen E., Klippel G.), Chem.-Ingr-Techn., 1958, 30, № 3, 121—125 (нем.; рез. англ., франц.)

Экстрактор (Э) представляет собой цилиндр, составленный из отдельных стеклянных колец, между которыми зажаты неподвижные поперечные перегородки, имеющие в верхней и нижней частях отверстия для прохода легкой и тяжелой фаз. Эти перегородки делят цилиндр на ряд секций. Через аппарат проходит вал, на который насажены пакеты дисков; в каждой секции располагается один пакет дисков. При вращении вала диски смачиваются одной из фаз, а при движении диска через другую фазу имеет место массообмен между обеими фазами без образования капель. Испытан Э диам. 88 *мм*, с длиной секции 30 *мм*, а также Э, имеющий 10 секций длиной каждая 15 *мм* на системе вода — ацетон — бензол. Наблюдалось смещение поверхности раздела фаз под действием вращения дисков до 15° от горизонтального положения; во всех опытах диски были покрыты сплошной плен-

кой водн. фазы, толщина которой уменьшается по высоте диска. Коэф. массопередачи пропорционален скорости вращения в степени 0,8. Установлено, что наиболее выгодно иметь 3 диска в одном пакете, а диаметр отверстий в неподвижных перегородках должен обеспечивать течение жидкости через них со скоростью $\geqslant 1$ *см/сек.* Э обеспечивают хорошее разделение (к.п.д. секции до 0,7) при экстракции жидкостей, склонных к образованию эмульсий. Недостатком Э является малая производительность (1—3 *л/час* каждой фазы).
К. Сакодынский

67743. К теории процесса конвективной сушки. Михайлов Ю. А., Инж.-физ. ж., 1958, № 1, 105—108

Составлена система дифференциальных ур-ний, описывающая перенос тепла и в-ва в процессе сушки, когда внутри влажного капиллярно-пористого тела возникает избыточное давление, резко интенсифицирующее перенос влаги. Дано решение этих ур-ний для неограниченной пластины с симметричным тепло- и массообменом на ее поверхности в случае, когда в начальный момент времени распределение т-ры и влагосодержания равномерно, а избыточное давление равно нулю.
А. Ровинский

67744. Применение радиоактивных изотопов при исследовании процесса конвективной сушки. Вейник А. И., Шубин А. С. (Даследаванне метадам радыёактыуных ізатопаў парцэсу канвекцыйнай сушкі. Вейнік А. І., Шубін А. С.), Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. н., Изв. АН БССР, Сер. физ.-техн. н, 1957, № 4, 23—27 (белорусск.)

67745. Обобщенное уравнение химических реакций типа A(тв. тело) $\rightleftarrows B$(тв. тело) + С(газ). **Бретшнайдер** (Uogólione równanie kryterialne reakcji chemicznych typu $A_{ciało\ stałe} \rightleftarrows B_{ciało\ stałe} + C_{gaz}$. Bretsznajder Stanisław), Chem. stosow., 1957, 1, № 1, 3—11 (польск.; рез. англ.)

Выведено ур-ние для определения скорости хим. превращения при термич. диссоциации в зависимости от давления и упругости паров в-ва. Ур-ние было проверено на р-ции $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$ и $CdCO_3 \rightleftarrows CdO + CO_2$; получено удовлетворительное совпадение опытных и расчетных данных.
В. Сокольский

67746. Кинетика каталитических реакций в системе газ — жидкость. Хауген (Hougen Olaf A.), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1958, **22,** № 2, 102—110 (японск.)

Изучены закономерности р-ции получения кумола из α-метилстирола и водорода в присутствии Pd- и Pt-катализаторов в аппаратах с орошением и перемешиванием. Приведены данные о зависимости скорости р-ции от времени контакта, скорости движения жидкой и газовой фаз, мол. доли α-метилстирола, давления. Рассмотрены процесс массопередачи, в частности, сопротивление пленки жидкости вокруг пузырьков газа и частиц катализатора.
М. Гусев

67747. Стабильность некоторых регулируемых химических систем. Эрис, Амундсон (Stability of some chemical systems under control. Aris Rutherford, Amundson Neal R.), Chem. Progr., 1957, **53,** № 5, 227—230 (англ.)

Рассмотрена хим. р-ция в жидкой фазе, осуществляемая непрерывно в реакторе с мешалкой. Исследованы ур-ния материального и теплового балансов. Проанализированы условия стабильности системы. Показано преимущество регулирования р-ции по т-ре перед регулированием по конц-иям.
В. Левин

67748. Факторы, которые необходимо учитывать при внедрении результатов лабораторных исследований в производство. Часть II. Несоответствие между теоретическими факторами, влияющими на течение реакции, и химико-технологическими факторами. Морикава, Этигоя (Morikawa Kiyoshi, Echigoya Etsuro), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, **15,** № 1, 22—28 (японск.)

Часть I см. РЖХим, 1958, 11600

67749. О влиянии влажности материала на условия эвакуации продукта из молотковой дробилки. Березин Б. В., Кокс и химия, 1958, № 5, 43—45

Исследован процесс удаления измельченного материала с различной влажностью из молотковой дробилки, снабженной решеткой из листовой стали или колосниковой решеткой. Определены коэф. трения для систем угольная шихта — сталь и угольная шихта — угольная шихта.
В. Герцовский

67750. Пневматическое транспортирование сыпучих материалов. Уэллер (Pneumatic handling systems solve problems of moving bulk material. Weller L. G.), Automation, 1958, **5,** № 1, 69—74 (англ.)

Описаны особенности установок для пневматич. транспортирования гранулированных или порошкообразных материалов. Приведены схемы установок, работающих при разрежении и при небольшом избыточном давлении, и даны сведения об их автоматизации.
В. Герцовский

67751. Применение псевдоожижения для танспортировки твердых сыпучих материалов. Д'Арси-Смит (Fluidisation as applied to the handling of bulk solids. D'Arcy-Smith F. E.), Industr. Chemist, 1957, **33,** № 386, 181—186 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 43587.

67752 К. Оборудование для заводов химической промышленности. Каталог-справочник. Изд. 2-е, переработ. и доп. Иоффе В. Р., Мительман И. С., Григорьев Р. В. М., Госхимиздат, 1958, 615 стр., илл. Прилож.: Указатель оборудования и советов народного хозяйства, изготовляющих это оборудование. 8 стр.

67753 Д. Исследование теплообменников с подвижной насадкой. Пиоро Л. С. Автореф. дисс. канд. техн. н., Киевск. политехн. ин-т, Киев, 1958

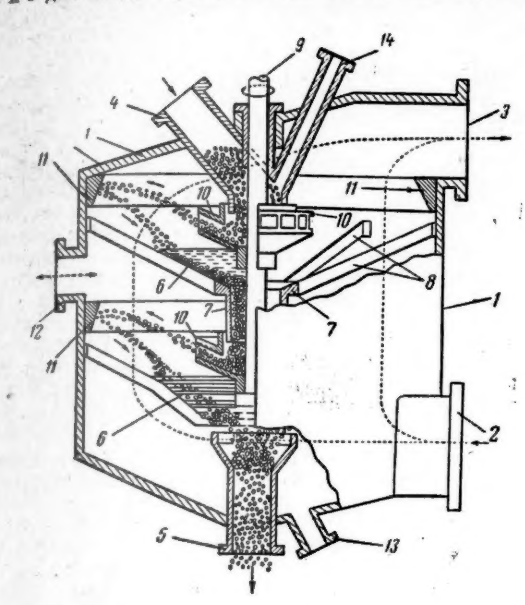
67754 П. Электрофильтр. Рот (Filterzelle für Staubfilteranlage. Roth Otto). Швейц. пат. 321508, 29.06.57

Камера электрофильтра (на рис. показана в поперечном разрезе) выполнена в виде длинного желоба *1,* вдоль которого на равном расстоянии от боковых стенок расположен цилиндрич. электрод *2*. Движение газа в электрофильтре показано стрелками. Общая площадь сечения выходных отверстий вчетверо меньше площади сечения входных отверстий, что обеспечивает соответствующий подпор и равномерное распределение газа по всей длине камеры. Очищаемый газ, двигаясь поперек *1*, проходит разрядное пространство между *2* и боковыми стенками камеры, выходит в призматич. коллектор *3* и через торцевое отверстие покидает камеру. Камеры размещаются в пылеочистительной установке последовательно или параллельно в зависимости от производительности и степени запыленности газа.
В. Гриншпун

67755 П. Аппарат для обработки воздуха, газа, пара или жидкости. Неттел (Apparatus for processing or air, gas, vapors or liquids. Nettel Frederick). Пат. США 2769618, 6.11.56

Аппарат предназначен для проведения процессов нагревания, охлаждения, конденсации, очистки газа. Аппарат для нагревания воздуха состоит из цилин-

дрич. части *1*, штуцера *2* для ввода холодного воздуха, штуцера *3* для вывода нагретого воздуха, штуцеров *4* и *5* для ввода горячего и для вывода охлажд. тепло-



носителя (песка или катализатора), а также из спец. распыляющего устройства, которое включает ряд неподвижных перфорированных конич. корзин *6*, расположенных друг над другом и укрепленных на опоре *7*. Опоры *7* при помощи ряда тяг *8* крепятся к *1*. Между *6* на вращающемся валу *9* укреплены разбрасывающие крыльчатки *10*. Горячий теплоноситель по *4* поступает в центральную часть верхней крыльчатки *10* и отбрасывается ею к стенкам аппарата, создавая завесу на пути прохождения воздуха. Ударяясь об отражательное кольцо *11*, песок отбрасывается им обратно к центру и попадает в *6*. Через центральное отверстие в нижней части корзины *6* песок ссыпается в центральную часть нижележащей крыльчатки *10* и отбрасывается ею к периферии. Патрубок *12* служит для промежуточного ввода или отвода воздуха, патрубок *13* — для отвода конденсата, если аппарат работает как конденсатор, и патрубок *14* — для ввода вместе с теплоносителем воды или масла, если в аппарате производится очистка газа от примесей.

С. Крашенинников

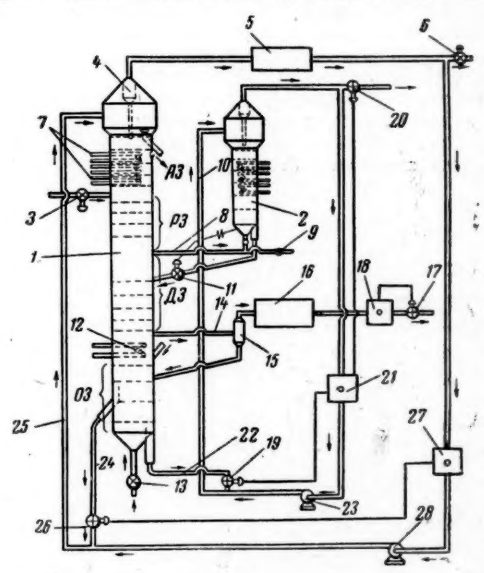
67756 П. **Метод нанесения тепловой изоляции теплообменников. Исияма Тюдзо.** Япон. пат. 2741, 12.04.56

На стенку теплообменника наносится слой смеси вермикулитового порошка с термостойким белым цементом, замешанной на воде, толщиной 2 *мм*. 2-й слой толщиной 7 *мм* состоит из гранулированных частиц вермикулита размером 2—3 *мм* в смеси с термостойким белым цементом. Отделочный слой толщиной 2 *мм* выполняется из термостойкого белого цемента, поверхность которого после остывания полируется до блеска. Вермикулит предварительно нагревается до 900—1000°, что придает ему хорошие изоляционные свойства.

Цой У Сек

67757 П. **Автоматически регулируемый адсорбционный процесс. Этерингтон, Бернсайд, Браун** (Controlled adsorption process and apparatus. Etherington Lewis D., Burnside Harvey E. W., Brown James W.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2782866, 26.02.57

Предложен метод непрерывного выделения из сложных газовых смесей, содержащих углеводороды, фракций C_1 (CH_4, H_2, N_2, CO), C_2 (C_2H_4, C_2H_6) и C_3 (C_3H_6, C_3H_8 и небольшие кол-ва более тяжелых углеводородов), отличающийся применением адсорбента в псевдоожиженном состоянии и наличием приборов для непрерывного контроля и автоматич. регулирования процесса разделения. Установка включает основной разделительный аппарат *1* и вспомогательный аппарат *2*. Исходная смесь поступает через вентиль *3* и поднимается по адсорбционной зоне (АЗ) противотоком частицам активированного угля размером 0,01—0,3 *мм*, перетекающим в псевдоожиженном состоянии через ряд контактных тарелок. В этой зоне уголь поглощает C_2, C_3 и небольшое кол-во CH_4, а остальные газы отделяются от унесенных частиц в сепараторе *4*, промываются от пыли в скруббере *5* и отводятся через вентиль *6* как верхний продукт C_1. Процесс адсорбции в АЗ сопровождается выделением тепла, которое отводится водой, циркулирующей по змеевикам *7*, расположенным на контактных тарелках. Двигаясь вниз, уголь проходит ректификационную зону (РЗ), где поднимающиеся по *1* газы C_2 вытесняют из него адсорбированный CH_4; десорбированный при этом CH_4 поднимается в АЗ и присоединяется к продукту C_1. Уголь, насыщ. только C_2 и C_3, попадает в десорбционную зону (ДЗ), где промывается потоком поднимающегося газа C_3, который вытесняет из угля C_2. Десорбировавшийся в этой зоне газ, содержащий до 5—10% C_3, отводится по трубе *8* через вентиль *9* или для очистки от C_3 направляется в *2*, где повторно обрабатывается углем, поступающим по тру-

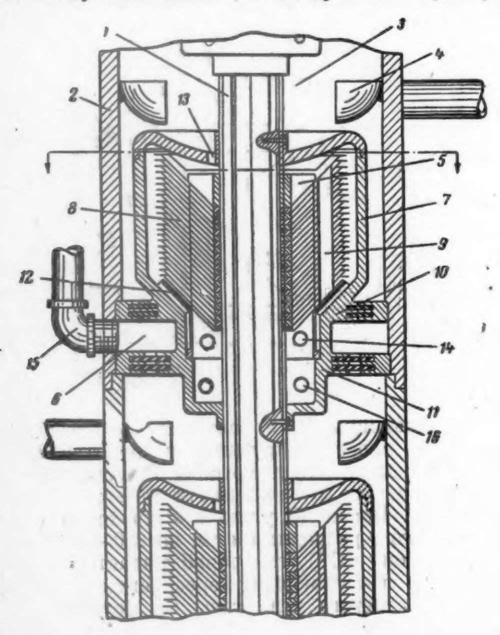


бе *10* и поглощающим C_3 и частично C_2. Отработанный уголь из *2* через дозирующее устройство *11* отводится в ДЗ; кол-во отводимого из *2* угля регулируется автоматически в зависимости от его уровня в нижней части *2*. После ДЗ уголь в *1* проходит нагреватель *12*, где его т-ра поднимается до 230—300°, а затем отпарную зону (ОЗ), где обрабатывается острым водяным паром, поступающим через вентиль *13*. Пар вытесняет из нагретого угля газы C_3, которые отводятся из *1* по трубе *14*, отделяются от унесенных частиц в сепараторе *15*, промываются от пыли и охлаждаются в скруббере *16* и удаляются через вентиль *17*; кол-во отводимой фракции C_3 регулируется автоматически в зависимости от содержания в ней

примесей C_2, регистрируемых масс-спектрометрич. газоанализатором *18*. В *2* направляется вполне дегазированный уголь, прошедший ступени десорбции и отпарку; кол-во его регулируется автоматически дозирующим устройством *19*. Датчиком для *19*, а также для регулирующего вентиля *20*, через который отводится фракция C_2, является масс-спектрометрич. газоанализатор *21*, регистрирующий примеси C_3 в отходящей фракции C_2. Если содержание C_3 превышает установленную норму, то регулятор, связанный с *21*, уменьшает расход газа через *20* и увеличивает кол-во угля, который из нижней части *1* по трубе *22* через *19* пневмотранспортером *10* подается в верхнюю часть *2*; транспортирующей средой для этого потока угля является часть фракции C_2, которая засасывается перед *20* газодувкой *23*. Основная масса угля, циркулирующего в системе, после отпарки в ОЗ отводится из *1* по трубе *24* и поднимается в верхнюю часть АЗ пневмотранспортером *25*; скорость циркуляции угля контролируется автоматич. устройством *26*, управляемым регулятором, связанным с масс-спектрометрич. газоанализатором *27*, регистрирующим наличие в верхнем продукте примесей C_2; с увеличением содержания C_2 скорость циркуляции угля возрастает. Транспортирующей средой для основного потока угля является часть фракции C_1, засасываемая перед *6* газодувкой *28*. А. Ровинский

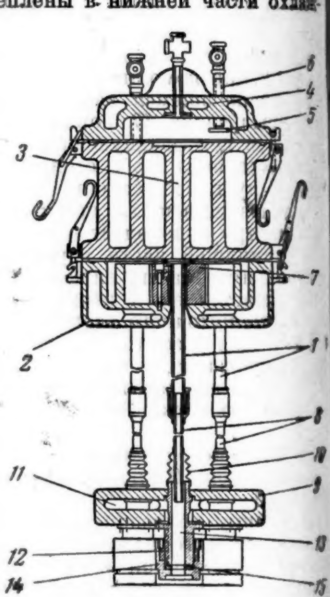
67758 П. Аппарат для контактирования жидкостей. Мадани (Eluid contacting apparatus. Madany George H.) [Vernon D. Jarvis]. Пат. США 2779537, 29.01.57

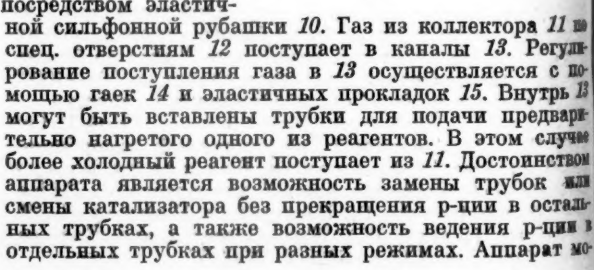
Предлагается конструкция аппарата колонного типа для контактирования жидкостей с различным уд. весом, напр. в процессах экстрагирования, составляющегося из необходимого числа стандартных контактных секций (С). Все С укрепляются на общем вертикальном валу *1* и окружаются цилиндрич. корпусом, составляемым из ряда литых обечаек *2*; вал вращается мотором, расположенным вне аппарата. Каждая С имеет зону смешения *3*, в которой к *2* приварено несколько наклонно расположенных направляющих элементов *4*, зону сепарации *5* и сборник тяжелой жидкости (ТЖ) *6*. Легкая жидкость (ЛЖ), являющаяся в данном случае непрерывной фазой, поступает в *3* очередной С и смешивается там с ТЖ. Продольные пазы на *1* способствуют завихрению жидкостей и хорошему их перемешиванию. *5* имеет укрепленную на *1* литую оболочку *7*, внутри которой установлен ряд конич. дисков *8* с одним отверстием; все отверстия расположены одно под другим и образуют сквозной канал *9*. На *7* имеются приливы *10* и *11*, имеющие лабиринтное уплотнение с *2* и образующие *6*. Под нижним *8* находится разделительный диск *12*. Смесь из *3* с помощью *4* направляется в *7* через отверстия *13* и заполняет пространство между дисками. Под действием центробежной силы происходит расслаивание смеси; ТЖ движется к периферии *7*, а ЛЖ к центру дисков *8*. На *8* возникает движение двух слоев жидкости в разных направлениях, что обеспечивает эффективное контактирование их. ТЖ отбрасывается с *8* на стенку *7*, движется вниз вдоль стенки, стекает ниже *12* и через отверстия *14* попадает в *6*, откуда по трубе *15* направляется в *3* вышерасположенной С. ЛЖ попадает в отверстия на *8*, стекает по *9* в нижнюю часть *7* и через отверстия *16* попадает в *3* нижележащей С. А. Ровинский



67759 П. Аппарат для проведения эндотермических реакций в газовой фазе. Эндтер (Vorrichtung zur Durchführung von endothermen Gasreaktionen. Endter Friedrich) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 959364, 7.03.57

Р-ция происходит в вертикальных керамич. трубках *1*. Катализатор наносится на внутреннюю поверхность трубок или располагается в них в виде насадки. Трубы нагреваются снаружи до 600—1000°. Верхние концы трубок укреплены в нижней части охлаждающей головки *2*. Газ, проходя через охлаждаемые каналы *3*, попадает в верхнюю коллекторную часть *4* головки *2*. Выход газа из верхних отверстий каналов *3* регулируется тарельчатыми клапанами *5*, перемещаемыми посредством винтовых шпинделей *6*. Уплотнение верхних концов реакционных трубок осуществляется при помощи сальника, выполненного в металлич. корпусе *7*. Нижние концы реакционных трубок, снабженные металлич. наконечниками *8*, герметично соединяются с нижней распределительной головкой *9* посредством эластичной сильфонной рубашки *10*. Газ из коллектора *11* по спец. отверстиям *12* поступает в каналы *13*. Регулирование поступления газа в *13* осуществляется с помощью гаек *14* и эластичных прокладок *15*. Внутрь *13* могут быть вставлены трубки для подачи предварительно нагретого одного из реагентов. В этом случае более холодный реагент поступает из *11*. Достоинством аппарата является возможность замены трубок или смены катализатора без прекращения р-ции в остальных трубках, а также возможность ведения р-ции в отдельных трубках при разных режимах. Аппарат мо-





жет быть применен, в частности, для получения HCN из CH_4 и NH_3 и C_2H_2 из CH_4. В. Гринштун

См. также: Идеальная жидкость 66714. Мешалки 67414. Очистка газов от пыли 67956. Отстаивание 68016. Вакуумнасосы 69441. Гидроциклоны 68912. Излучение пламени 66877. Выпарка 68023—68027. Кристаллизация 66779. Диффузия в бинарных жидких смесях 66819. Ректификация 67468, 68721, 68722. Абсорбция 67993. Экстракция 68291. Давление пара некоторых бинарных смесей 68295, 68307. Вязкость газов и жидкостей 60710, 66709, 68678

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы *А. М. Дробиз, Н. Я. Феста*

67760. **Основы применения систем автоматического регулирования в промышленности. Джонсон** (Control systems engineering the challenge. Johnson Ernest F.), Chem. Engng Progr., 1958, **54**, № 3, 41—45 (англ.)

Приводятся основы, на которых построена теория автоматич. регулирования, а именно: а) всякая система регулирования состоит из целого ряда отдельных звеньев, которые могут встречаться в различных процессах; б) каждая система является источником информации, имеющей вид электрич., пневматич., или механич. сигналов от различных параметров системы; в) большинство регулирующих систем имеют вид замкнутых контуров с обратной связью, регулирование с открытыми контурами, без обратной связи или со связью «вперед», обычно сложнее и дороже, чем регулирование с обратной связью; г) наличие обратной связи является источником возможных нестабильностей системы, вследствие чего возможны колебания значений параметров; д) в системах регулирования большое значение имеют динамич. характеристики системы. Показывается, каким образом определяются эти характеристики (переходные функции, амплитудно-фазовые векторные характеристики, амплитудно-частотные и фазо-частотные логарифмич. характеристики, амплитудно-фазовые характеристики Ничольса), а также влияние нелинейности на контур регулирования. Основной задачей является доведение методики расчета контуров регулирования до инженеров химиков-технологов. И. Ихлов

67761. **Электроника и системы регулирования процессов. Китинг, Сли** (Electronics and process control systems. Keating J. M., Slee P. V.), J. Brit. Instn Radio Engrs, 1957, **17**, № 12, 707—715 (англ.)

Рассматривается развитие методов регулирования и управления процессами от ручного регулирования по простейшим локальным приборам до современных систем централизованного управления с автоматич. регуляторами и малогабаритными приборами. На примере процесса дистилляции показывается желательность применения счетно-решающих машин (СМ) для контроля и ведения процессов. Приводятся технологич. схема и блок-схема управления процессом ректификации с применением аналоговой СМ, в которую основные задания вводятся перфокартой. По этой схеме СМ управляет регуляторами процесса в зависимости от полученной информации о параметрах процесса и качестве сырья и выходного продукта. Возможно также применение дискретных СМ для управления процессом. При достаточно быстродействующей СМ управление процессом производится методом последовательного «обегания» всех параметров процесса, произведения необходимых расчетов согласно имеющейся в СМ программе и соответствующего управления регуляторами процесса. Возможно также непосредственное воздействие СМ на регулирующие органы процесса без автоматич. регуляторов. Этот путь более экономичен, однако, требования к надежности СМ значительно возрастают, так как даже частичный выход СМ из строя влечет за собой полную остановку процесса. Основные тенденции в направлении применения СМ для управления процессами: а) повышение надежности работы СМ и отдельных узлов; б) автоматич. контроль правильности функционирования системы и автоматич. замена неисправных элементов; в) в случае необходимости, автоматич. перевод системы в положение безопасности; г) возможность определения и отбрасывания неправильных измерений; д) применение новых элементов (криотронов, транзисторов и т. п.) с целью уменьшения габаритов, а также токов и напряжений для достижения искробезопасности. Предполагается возможность установки одной запасной быстродействующей СМ, которая будет контролировать работу нескольких СМ, обслуживающих отдельные процессы з-да, путем последовательного обегания и подавать соответствующие сигналы оператору. И. Ихлов

67762. **Регулирование периодических процессов химической промышленности. Хенгст** (Regelung in Chargenbetrieben der chemischen Industrie. Hengst K.), Regelungstechnik, 1958, **6**, № 2, 42—47 (нем.; рез. англ.)

Для регулирования периодич. процессов наиболее подходят регуляторы пропорциональные с предварением. Применение изодромных регуляторов не обеспечивает нужной стабилизации процесса. Применение каскадного регулирования значительно повышает качество регулирования как в период пуска, так и в период проведения р-ции. Приведен пример автоматич. регулирования процесса поликонденсации. И. Ихлов

67763. **Автоматический контроль в цементной промышленности. Исобэ** (Isobe J.), ОМ Дэнки дзасси, Ohm. Electr. Mag., 1957, **44**, № 8, 74—85 (японск.)

67764. **Контрольно-измерительные приборы для процесса непрерывной оцинковки. Ханд** (Continuous galvanizing instrumentation. Hand Walter E.), Instrum. and Automat., 1958, **31**, № 2, 278—279 (англ.)

Процесс непрерывной оцинковки стальных листов состоит из пропускания непрерывной полосы (П) через окислительную печь, где П нагревается прямым огнем горелок и одновременно с окислением поверхности происходит сгорание остатков смазочных в-в. После этого П переходит в восстановительную печь, где нагрев производится радиационным путем в атмосфере разложенного NH_3. Затем путем погружения в расплавленный Zn происходит оцинкование. В окислительной печи автоматически регулируется давление топлива в коллекторе. Распределение топлива между отдельными горелками производится оператором в зависимости от ширины П. Т-ра П на выходе из печи регистрируется радиационным пирометром. Восстановительная печь разделена на 4 зоны. Т-ра каждой зоны автоматически регулируется по показаниям радиационного пирометра, визированного на трубку с закрытым концом, находящимся в непосредственной близости от П. Одновременно т-ра в каждой зоне регистрируется другим пирометром, закрытый конец трубки которого находится несколько дальше от нагреваемого металла, так что измеряется т-ра самой печи. Эти пирометры снабжены контактными устройствами, служащими для целей автоматич. блокировки при повышении т-ры печи. Каждый из радиационных пирометров дублирован термопарой, которая может присоединяться к вспомогательному регистратору, являющемуся также регулятором, который может

быть включен вместо любого из рабочих регуляторов. Т-ра расплавленного металла регистрируется и регулируется по показаниям термопары. Аналогичным образом регулируется и регистрируется т-ра в аппарате разложения NH_3. Скорость движения П регистрируется дистанционным тахометром. Вся система работает хорошо только при сохранении, в определенных пределах, постоянства скорости и обеспечивает при этом продукцию постоянного и высокого качества. И. Ихлов

67765. **Автоматизация водоочистки. Нагасима, Кобаяси** (Nagashima T., Kobayashi F.), ОМ Дэнки дзасси, Ohm. Electr. Mog., 1957, **44**, № 8, 55—58 (японск.)

67766. **Автоматическое регулирование установок кондиционирования воздуха. О'Коннел** (Régulation automatique des installations de conditionnement d'air. O'Connel André), Rev. gen. froid, 1958, **35**, № 1, 47—48 (франц.)

Рассмотрены отдельные узлы установок кондиционирования воздуха, существующие системы регулирования таких установок, их соответствие технич. требованиям, экономичность и простота эксплуатации. З. Хаимский

67767. **Регулирование кислородной установки. Франси** (Oxygen-plant control. Francy Robert), Instrum. and Automat., 1958, **31**, № 2, 287—289 (англ.)

Для обеспечения доменных печей обогащенным воздухом пущена установка производительностью 280 000 *м³/сутки* 93—95%-ного O_2. Влажность обогащенного воздуха регулируется автоматически. Для контроля состава доменного газа установлены 4 газоанализатора, определяющие содержание H_2, CO и CO_2. И. Ихлов

67768. **Прецизионный контроль расхода поддерживает точные материальные балансы. Годсон** (Precision flow control maintains exact material balances. Godson H. M.), Chem. Process., 1957, **20**, № 9, 64—66 (англ.)

В произ-ве некоторых фунгицидов (напр., каптана) для получения хорошего качества продукта необходимо весьма строго поддерживать расчетные материальные балансы реактора и ректификационной колонны. Сообщается, что для этой цели при подаче реагентов используются дозирующие насосы с регулируемым объемом цилиндра. При этом давление на всасывающей линии поддерживается постоянным с помощью регуляторов уровня, установленных на емкостях, из которых производится отсос. Отмечается, что указанная схема регулирования обеспечивает высокое качество продукции. Б. Сумм

67769. **Автоматические измерительные приборы с использованием изотопов. Мива, Такэхана** (Miwa H., Takehana T.), ОМ Дэнки дзасси, Ohm. Electr. Mag., 1957, **44**, № 8, 90—96 (японск.)

67770. **Устройство измерителей уровня, работающих по методу дифференциального давления. Бернет** (Anordnung von Druckdifferenz — Behälterstandmessern. Bernet E.), Monatsbull. Schweiz. Verein Gas- und Wasserfachmännern, 1958, **38**, № 2, 32, 33-36 (нем.)

В статье приведены 15 схем измерения уровня методом измерения разности давлений, в том числе для сосудов без давления, для сосудов под давлением при наличии над жидкостью газа, тоже при наличии над жидкостью насыщ. пара, уровнемеры для агрессивных жидкостей с применением разделительных сосудов и пъезометрич. измерители уровня с продувкой газом как для сосудов под давлением, так и без давления. И. Ихлов

67771. **Сигнализатор предельных уровней воды в котле. Грицевский М. Е.**, Безопасность труда в пром-сти, 1958, № 3, 32—33

Приводится описание электродной системы для автоматич. поддержания уровня воды и аварийной сигнализации предельных положений уровня, применяемой в котлах малой и средней мощности. Г. Людмирская

67772. **Дистанционный контроль уровней воды в резервуарах. Юрмазов В.**, Мастер угля, 1958, № 3, 19—20

Описание поплавковых уровнемеров с омич. датчиками. Г. Людмирская

67773. **Пневматический регулятор уровня для открытых баков и аппаратов. Рощинский П. Ф.** В сб.: В борьбе за техн. прогресс. № 2, Краснодар, «Сов. Кубань», 1957, 81—84

На основе регулятора типа РУКЦ сделан пневматич. поплавковый регулятор уровня в открытых баках. Точность регулирования ±3 *мм* высоты уровня. М. Людмирский

67774. **Полуавтоматические и автоматические дозировочно-смесительные установки для приготовления огнеупорных сухих и мокрых пресс-масс. Рис** (Halb- und vollautomatisch arbeitende Dosier-Mischanlagen zur Aufbereitung feuerfester Naß- und Trockenpreßmassen. Ries Hans B.), Euro-Ceramic, 1958, 8, № 4, 88—94 (нем.)

При приготовлении масс для огнеупоров, стенных плиток, плиток для пола, электрофарфора и т. п. необходимо точно дозировать компоненты массы. Дозировка возможна объемная и весовая. В последнем случае можно применить одни дозирующие весы для всех компонентов и либо расположить бункера с исходными материалами в 1 ряд и весы перемещать линейно, либо расположить бункера звездообразно при неподвижных весах. Вместо этого можно использовать отдельные весы для каждого компонента, причем бункера расположить в 1 ряд либо в 2 ряда с подачей отвешенных материалов на общий транспортер. Отмеренные материалы подаются в смеситель, который работает периодически, а затем через промежуточный бункер или вращающийся питатель попадают на пресс, работающий непрерывно. Рекомендуется предусматривать блокировку, обеспечивающую невозможность проведения операций в неправильной последовательности или при незаконченной предыдущей операции. И. Ихлов

67775. **Весовой дозатор для жидкостей. Шпигельгляс А. С.**, Измерит. техника, 1958, № 1, 36—37

Весовой дозатор, предназначенный для определения веса жидких продуктов, содержащихся в баках, цистернах и других емкостях, представляет манометрич. весовое устройство с мембранным приемником давления. Давление столба жидкости воспринимается вялой мембраной с жестким центром и с помощью промежуточного весового рычага передается на весовое коромысло, шкала которого отградуирована в единицах веса. В результате эксперим. проверки на баке емк. в 200 *л* выявилось, что относительная погрешность измерения составляет 0,3% в диапазоне 20—60 *л* и 0,2% в диапазоне 60—200 *л*. Описывается принцип действия автоматич. весового дозатора, имеющего электромагнитный клапан впуска жидкости в бак и электроконтакт, включаемый весовым коромыслом после заполнения бака заданным кол-вом жидкости. Погрешность автоматич. дозатора $\leqslant 0,3\%$. Г. Людмирская

67776. **Предложения по систематике весов. Бохман** (Ein Vorschlag zur Systematik der Waagen. Bochmann G.), DIN-Mitt., 1958, **37**, № 2, 45—48 (нем.)

Предлагается схема систематики весов в зависимости от принципа действия, конструкции и области применения. Приводится сводная систематизированная таблица приборов различного типа и для каждо-

го наименования дается шифрованное условное обозначение. М. Людмирский

67777. **Электромагнитный плотномер. Ямасита** (Yamashita H.), ОМ Дэнки дзасси, Ohm. Electr. Mag., 1957, 44, № 8, 32—33 (японск.)

67778. **Назначение, работа и конструкции регуляторов расхода газа для нагревателей воды топливными газами. Кремер** (Aufgabe, Funktion und Konstruktion von Gasmengenreglern für Gaswasserheizer. Krämer Udo), Gaswärme, 1957, 6, № 11, 358—360 (нем.)

Рассматриваются вопросы применения регуляторов расхода или давления на линиях подачи топливного газа в форсунки нагревателей воды, предназначенных для поддержания постоянной тепловой нагрузки нагревателей при изменении давления газа в сети. Отмечается, что в нагревателях малой мощности, в которых применяются форсунки с малыми отверстиями, установка регуляторов постоянства давления нежелательна. Применение регуляторов расхода газа в этом случае предпочтительнее. Оценивается влияние на тепловую нагрузку нагревателей изменения плотности и калорийности газа; даются числовые примеры. М. Людмирский

67779. **Автоматический регулятор расхода жидкости. Такахаси**, Сэйси когё, J. Paper Mills Ind., 1957, 6, № 8, 53—57 (японск.)

67780. **Регистрирующий пирометр с Na-линией. Бробек, Клеменсен, Ворек** (A recording sodium-line reversal pyrometer. Brobeck W. M., Clemensen R. E., Voreck W. E.), Jet Propuls, 1958, 28, № 4, 249—252 (англ.)

В статье описывается новый регистрирующий пирометр для измерения т-ры газов методом Na-линии. Для этой цели в газ, т-ру которого нужно измерять, добавляют пары NaCl и сравнивают яркость Na-линии с яркостью нити лампы накаливания. В описываемом приборе свет от газа и от нити проходит через спектроскоп, откуда, при помощи вибрирующего зеркала, направляется на фотоумножитель. Сигнал от фотоумножителя, после соответствующего усиления, приводит в действие балансирный мотор, управляющий накалом лампы сравнения. В момент баланса т-ра нити лампы равна т-ре газа. Регистрация т-ры нити производится радиационным пирометром. Прибор пригоден для диапазона т-р 1500—2700°. Точность и вариация ±5°. Допускаемая скорость изменения измеряемой т-ры 50° в 1 сек. Приведены блок-схема прибора, принципиальная схема усилителя и упрощенный чертеж спектроскопа. И. Ихлов

67781. **Указывающие, регистрирующие и регулирующие приборы для измерения температур. Фен, Кетнат** (Anzeige-, Schreib- und Regelgeräte für die Temperaturmessung. Fehn Gerhard. Ketnath Adolf), Keram. Z., 1958, 10, № 2, 59—60 (нем.)

Рассмотрены причины возникновения и способы устранения систематич. и случайных погрешностей термоэлектрич. пирометров. Дается метод оценки точности прибора по вычислению среднеквадратичной погрешности измерения через отдельные погрешности. Приводится классификация термоэлектрич. пирометров по принципу действия и конструктивному исполнению. М. Людмирский

67782. **Градуировка высокотемпературных оптических пирометров. Альтшулер Я. А.**, Приборостроение, 1958, № 2, 23—25

Рассматривается методика, предложенная КБ «Термоприбор» и внедренная на Львовском з-де, позволяющая точно и достаточно производительно градуировать высокотемпературные (до 6000°) шкалы технич. оптич. пирометров. Градуировка основана на применении метода переноса редуцированных т-р для построения расчетных шкал. Приводится анализ возникающих ошибок и численный пример градуировки. М. Людмирский

67783. **Ванна для проявления с автоматической регулировкой температуры. Дорофеев Д. Д.**, Радиотехн. произ-во, 1957, № 12, 58—59

Для проявления фотоматериалов спектрального анализа поддерживание нужной т-ры в ванне (~20°) производится с помощью дилатометрич. терморегулятора с точностью ±1°. Г. Людмирская

67784. **Индикаторы влажности для холодильных систем. Унщмейер, Гофман** (Moisture indicators for refrigeration systems. Wischmeyer W. E., Hoffman J. E.), Canad. Refrig. and Air Condit., 1958, 24, № 4, 21—22, 31 (англ.)

Для определения необходимости смены осушителей хладагента холодильных систем разработан индикатор влажности, состоящий из индикаторной бумаги, помещенной в смотровой фонарь, через который протекает хладагент. Бумага пропитана Cl-солями и Co и меняет свой цвет с синего, при сухом хладагенте, на розовый, при влажном хладагенте. Изменение окраски происходит в довольно узком диапазоне изменения относительной влажности и зависит от т-ры. Пропитывая бумагу другими солями, можно получать другие окраски и их изменения. Приведена таблица изменений цвета для такой бумаги (зеленый сухой — желтый влажный) для разных т-р и для хладагентов 12 и 22. И. Ихлов

67785. **Электронный влагомер ЭВК-6. Бутусов И. В.**, Легкая пром-сть, 1958, № 2, 37—38

Приводится описание электронного влагомера ЭВК-6, предназначенного для определения влажности жидких, твердых и сыпучих тел по изменениям их диэлектрич. проницаемости в зависимости от содержания в них влаги. Влагомер выполнен по резонансной схеме, измеряемая емкость входит в колебательный контур. Прибор состоит из стабилизированного источника питания с двойной стабилизацией, ВЧ-генератора, мостовой измерительной цепи и конденсаторного датчика. Приводится принципиальная схема прибора с описанием работы всех элементов. Прибором можно определять емкости на 1-м пределе 0—7 *мкф* и на 2-м пределе 0—150 *мкф* с точностью ±0,5%, считая от верхнего предела измерения. Для измерения влажности твердых, сыпучих и жидких тел необходимо иметь набор датчиков, подключаемых к прибору коаксиальным кабелем РК-1 через коаксиальный разъем. Питание прибора осуществляется переменным током напряжением 127 или 220 *в*, частотой 50 *гц*. Габариты прибора 250 × 120 × 200 *мм*. Г. Людмирская

67786. **Непрерывный контроль сероводорода в потоке. Кларк, Льюрич, Шаллис** (Monitors hydrogen sulfide stream continuosly. Clarke William C., Luerich E. J., Schallis Alvin), Chem. Process., 1957, 20, № 10, 140—142 (англ.)

На хим. з-де фирмы Stauffer Chemical Co. для определения содержания H_2S в отходящих газах установлен газовый хроматограф, который обеспечивает полное разделение компонентов газовой смеси за 10 мин. и позволяет определять конц-ию 0,001% H_2S. В качестве несущего газа применен N_2. Детектор кондуктометрический. И. Ихлов

67787. **Точное регулирование pH процесса. Уэтт, Томпкинс** (Accurate process pH control. Wett Theodore W., Tompkins Paul M.), Chem. Process., 1957, 20, № 11, 152—154 (англ.)

В непрерывном произ-ве различных нитрилов потребовалось поддержание постоянства pH 7, причем жидкость склонна к выделению осадка. Для этой цели был установлен центробежный насос-смеситель, кото-

рый качал жидкость на склад, а часть жидкости циркулировала по байпассу. Кроме того, небольшое кол-во жидкости протекало через ячейку с электродами для измерения pH. Сигнал с этой ячейки измерялся электронным потенциометром с пневматич. регулирующим устройством, управляющим величиной хода плунжера дозирующего насоса, подающего к-ту для нейтр-ции р-ра. Дозирующий насос состоит из плунжерного насоса с переменным ходом (от 0 до максим.), приводящего в действие через гидравлич. систему мембранный насос, подающий к-ту. Применение мембранного насоса обеспечивает отсутствие утечек через сальники и исключает загрязнение рабочей жидкости. Максим. расход через насос 6 *л/час* при противодавлении 17,5 *кГ/см²*. Применение такой схемы позволило резко уменьшить запаздывание в цепи регулирования и, вследствие больших скоростей потоков, устранило выпадение осадков. И. Ихлов

67788. **Регулирование производственных процессов при помощи непрерывной фотометрии. Тейлер** (Control of industrial processes by continuous photometry. Theiler C. R.), Brit. Chem. Engng, 1958, 3, № 5, 266—267 (англ.)

Приводятся принципиальная схема и краткое описание принципа действия двухлучевого фотоколориметра-нефелометра (ФН) фирмы Sigrist and Weiss. Прибор снабжен автоматич. компенсацией. Отсчет производится по барабану, связанному с компенсирующей заслонкой. Путем переключения фотоэлементов ФН переключается с работы в качестве колориметра на нефелометрию. Приводится перечень примеров применения этого ФН, в том числе для контроля и регулирования процессов фильтрации, отделения крови от сыворотки, осветления сахара и обесцвечивания пищевых продуктов. ФН может также применяться для анализа: а) Cl-газа в воздухе или в HCl-газе в диапазоне 0—50%; б) Cl, растворенного в воде в диапазоне 50—1000 *мг*; в) ClO_2 в диапазоне 1—20 об.%; г) ClO_2 в воде в диапазоне 1—10 *г/л*. И. Ихлов

67789 П. **Дозирование жидкостей. Уорд** (Proportioning of fluids. Word James C., Jr) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2787281, 2.04.57

Предлагается метод дозирования жидкостей посредством мерника с переменным эффективным объемом. Дозируемая жидкость поступает самотеком в мерник (при открытии входного клапана) и заполняет его полностью, так как воздушник мерника соединен с напорным баком, откуда поступает жидкость. При подаче импульса от реле времени входной клапан закрывается и открывается выходной клапан. При этом мерник опорожняется через сифонную трубку с воздушником в верхней части. Опорожнение происходит до тех пор, пока уровень жидкости в мернике не достигнет верха сифона, после чего истечение жидкости из мерника прекращается. Поворотом сифона можно понизить его верхнюю часть, чем изменяется кол-во вытекающей из мерника жидкости. Управляя числом импульсов от реле времени, можно изменять дозировку жидкости. Данная система предлагается, в частности, для регулирования pH. И. Ихлов

67790 П. **Метод и устройство для непрерывного анализа материалов. Вирус** (Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Analyse bestimmter Stoffe. Virus Wilhelm). Пат. ФРГ 956722, 24.01.57

Предлагается метод для анализа содержания в твердых, кусковых или сыпучих материалах таких в-в, которые имеют изотопы с малым периодом полураспада, напр. P, Cl, S и т. п. По этому методу анализируемый материал проходит мимо источника нейтронов, которые вызывают образование изотопов, а затем интенсивность излучения этих изотопов измеряется счетчиком Гейгера или ионизационной камерой. Для колич. анализа рекомендуется применять дифференциальный метод, сравнивая полученное излучение с фоном, получаемым от долгоживущих изотопов. И. Ихлов

67791 П. **Автоматический непрерывно регистрирующий вискозиметр. Джонс** (Automatic and continuously recording viscosimeters. Jones James M., Jr) [The Texas Co.]. Пат. США 2791902, 14.05.57

Предлагается вискозиметр, в котором вязкость определяется по перепаду давления на капилляре при постоянном расходе. Так как т-ра сильно влияет на результаты измерения, термостатирование измерительного капилляра не может обеспечить достаточной степени точности. Поэтому в предлагаемом вискозиметре предусмотрена температурная компенсация. Для этой цели измеряемый перепад давления преобразуется датчиком в давление, которое подается на регистрирующий манометр. На другой сильфон того же манометра подается сигнал от манометрич. термометра, измеряющего т-ру в термостате измерительного капилляра. Направление и соотношение сигналов обоих сильфонов выбраны такими, чтобы обеспечить независимость показаний вискозиметра от т-ры. И. Ихлов

67792 П. **Усовершенствование электрических газоанализаторов для определения концентрации газа по изменению теплопроводности смеси** (Perfectionnements apportés aux appareils de mesure de la concentration, dans un milieu gazeux de base, d'un gaz à conductibilité thermique différente de celle dudit milieu) [Fernand-René-Gaston Badré et Roger-Gabriel Guillerm]. Франц. пат. 1134776, 17.04.57

Описан газоанализатор (ГА) для определения конц-ии газа, теплопроводность которого отличается от теплопроводности остальных компонентов смеси. ГА отличается от других ГА указанного типа тем, что Pt-нити, обтекаемые измеряемым газом, а также нити, погруженные в эталонный газ, заключены в тонкостенные стаканы, изготовленные из материала с высокой теплопроводностью. Все стаканы омываются с наружной стороны измеряемым газом, так что погрешность за счет изменения т-ры окружающей среды отсутствует. В ГА включен дополнительный термоанемометрич. мостик для компенсации влияния расхода просасываемого газа. З. Хаимский

См. также: Автоматизация гидролизного и сульфитно-спиртового произ-в 68812. Контрольно-измерительная установка для получения газового бензина и возврата газа в пласт 68736. Контрольные приборы в водочном произ-ве 68934. Автоматизация и механизация в молочной пром-сти 69048. Автоматизация в пищевой пром-сти 69117. Резонансный способ и измерение скорости звука для оценки качества бетона 68268. Электроника в фармац. пром-сти 68414

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

67793. **Защита танкеров от коррозии. Сэноо**, Фунэ-но кагаку, 1957, 10, № 1, 67—71 (японск.)

67794. **Профилактический ремонт автоклавов с целью уменьшения коррозии. Хоппер, Моррисон** (Digester repair to abate corrosion. Hopper E. W., Morrison J. B.), Tappi, 1956, 39, № 11, 793—797 (англ.)

Итоги дискуссии по вопросу профилактич. ремонта автоклавов на ходу. Рассмотрены недостатки и достоинства металлизации, катодной защиты, электролитич. покрытий, футеровки угольными плитками, по-

крытий пластмассой или торкрет-бетоном и др. Основным условием эффективности рассмотренных методов является строгое соблюдение заданного технологич. режима работы автоклавов. См. также РЖХим, 1956, 21319. В. Левинсон

67795. **Дискуссия по статье: Сене, Пишиноти «Коррозия свинцовой оболочки электрических подземных кабелей».**— (Discussion of paper: J.-C. Senez, F. Pichinoty «La corrosion des gaines de plomb dans les câbles électriques souterrains».—), Corros. et anticorros., 1958, **6**, № 1, 25 (франц.)

По докладу о коррозии (К) Pb-оболочек подземных электрич. кабелей сделаны следующие замечания: 1) о причине К нельзя судить по наличию гидрокарбоната Pb, в который превращаются все соли Pb в почве и в присутствии CO_2; 2) предлагаемый способ определения свободных к-т в джуте не точен; 3) К в неустановленном кабеле обнаружить нельзя. К РЖХим, 1958, 14890. Т. Шалаева

67796. **Сопротивление пограничного слоя, электродный потенциал и коррозия алюминия в растворах сульфата алюминия. Балодис Ю. Р.,** Уч. зап. Латв. ун-т, Zinātn. raksti. Latv. Univ., 1957, **14**, 25—34

В работе сделана попытка найти зависимость скорости коррозии (СК) от величины омич. сопротивления пограничного слоя (ρ). Опыты проводились с Al состава (в %): Fe 0,13, Cu 0,10, Si 0,29, Al 99,48, в р-рах $Al_2(SO_4)_3$ различных конц-ий (5 н. — 0,0001 н.) при 20° и свободном доступе воздуха. Измерения проводились после 1—10-дневного пребывания образцов в р-рах. Одновременно с ρ и на тех же образцах измерялись электродный потенциал и СК. СК измерялась по изменению веса корродирующего металла. На основании эксперим. данных построены кривые изменения веса образцов от времени и выяснено, что во всех изучаемых р-рах, за исключением 5 н., коррозия протекает с максим. скоростью в течение первого дня. Все кривые различных конц. образуют максимум, причем чем меньше конц-ия, тем быстрее имеет место перелом в СК. Дана зависимость потенциала Al от времени при различных конц-иях $Al_2(SO_4)_3$ и зависимость логарифма омич. сопротивления от времени при различных конц-иях. Результаты эксперимента указывают на обратную пропорциональность между СК и омич. сопротивлением пограничного слоя. Т. Фадеева

67797. **Явления поверхностной активности и химические методы защиты металлов от коррозии. Тортель** (Les phénomènes de tensioactivité et les traitements chimiques de protection des matériaux contre la corrosion. Tortel R.), Corros. et anticorros., 1958, **6**, № 2, 66—68 (франц.)
См. РЖХим, 1957, 70621.

67798. **Влияние характера поверхности металлических материалов на поведение деталей в условиях эксплуатации. II. Виганд** (Die Oberfläche von metallischen Werkstoffen in ihrem Einfluß auf das Betriebsverhalten der Konstruktionsteile. II. Wiegand H.), Metalloberfläche, 1958, **12**, № 3, 65—68 (нем.)

Приводятся данные по стойкости и физ.-мех. свойствам пленок (П). 1. Образующихся при хим. или электрохим. обработке металла. При высокотемпературном окислении на железе получаются неоднородные, пористые П, используемые только как подслой под окраску; при этих же условиях на Cr-Si-сталях образуются П, защищающие против окалинообразования. П, получаемые хим. обработкой черных металлов, так же как П электрохим. обработки легких металлов практически не влияют на предел усталости и обрабатываемость этих металлов. Под слоем ржавчины и окалины всегда образуются язвы, действующие как надрезы. При термич. обработке имеет место не только образование окалины, но и обезуглероживание поверхности стали, что приводит к понижению предела выносливости металла тем больше, чем выше содержание С в стали. 2. Образующиеся при цементации и азотировании диффузионные П повышают твердость стали. Для защиты от коррозии и окалинообразования применяют диффузионное хромирование, силицирование и алитирование. Этот вид хромирования мало влияет на прочность и технологич. свойства стали, П же силицирования и алитирования хрупки. 3. П гальванич. покрытий, если они осаждены непосредственно на металл, вследствие наличия в них напряжений, пористости, тонких трещин и т. п. дефектов, являющихся микронадрезами, уменьшают предел усталости металла. При горячих и наплавленных покрытиях большое значение имеет образование промежуточных слоев. Такие П защищают только при отсутствии пористости, в противном случае, напр. при наличии в П волосяных трещин, они приводят к излому основного металла. Стойкость П горячей оцинковки обусловлена не только составом металла покрытия, но и природой защищаемого металла. Оцинкованная спокойная сталь менее стойка к ударным нагрузкам, чем оцинкованная кипящая сталь. При наличии переменных нагрузок в условиях коррозии (хим. машиностроение, водяные турбины и пр.) в основном применяют плакирование и гальванич. покрытия. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 57788. Ф. Сломянская

67799. **Измерение потенциала при исследовании коррозии в особо агрессивных средах. Смрчек** (Měření potenciálů při sledování korose ve zvlášť agresivních prostředích. Smrček Karel), Chem. průmysl. 1956, **6**, № 11, 476—477 (чешск.)

В чехословацком исследовательском ин-те защиты материалов сконструирован спец. каломельный электрод для коррозионных измерений в сильно агрессивных средах, для которых непригодны обычные каломельные электроды. Описано устройство электрода и способ его применения. И. Елинек

67800. **Пассивирование консервных банок, изготовленных из жести горячего лужения. Петрова Е. С.,** Рыбн. х-во, 1958, № 1, 74—76

Для антикоррозионного пассивирования луженую жесть или банки из нее выдерживают в р-ре, содержащем окислитель (бихромат Na или K), в течение нескольких секунд при повышенной т-ре. Для ускорения процесса в р-р вводят свободную щелочь и в-ва, способствующие быстрому смачиванию и пропитыванию поверхности. На поверхности луженой жести образуется окисная пленка Sn, которая защищает внутреннюю поверхность банки от действия сернистых соединений, образующихся при стерилизации, уменьшает переход Sn в консервы и предотвращает коррозию внешней поверхности банок. Г. Новоселова

67801. **Изучение окисления титана и его сплавов на воздухе. Огава, Ватанабэ, Такэути, Каваниси** (Ogawa Shiro, Watanabe Denjiro, Takeuchi Yo, Kawanishi Rokuro), Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan. Inst. Metals, 1957, **21**, № 6, 410—414 (японск.; рез. англ.)

Изучение окисления Ti и его сплавов с 3; 5; 7 и 10% Al и с 0,03; 0,5; 0,9 и 1,5% Si при т-рах до 1000° показало, что при 700—800° увеличение веса во времени не подчиняется простому параболич. закону, а имеет более сложную зависимость. Введение Al и Si не устраняет окисления Ti, особенно при низких т-рах. При введении 10% Al привес чистого Ti за 50 час. при 700° снижается с 0,7 до 0,2 *мг/см²*. Введение 1,5% Si снижает привес Ti за 30 час при 750°

с 1,75 до 1,0 *мг/см*². Окисленная при 400—700° поверхность дает рассеянные дифракционные кольца рутила TiO_2 и иногда несколько колец октаэдрита TiO_2. При 700—900° найдено 2 вида избирательной ориентации кристаллов рутила TiO_2. При всех исследованных т-рах других окислов Ti, кроме TiO_2, не было обнаружено, на сплавах наблюдалось, кроме TiO_2, образование окислов легирующих компонентов. К. Ж.

67802. Исследование коррозионной стойкости твердых растворов металлов. IV. Система Bi-Sb. Грацианский Н. Н., Калюжная П. Ф., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 4, 887—892 (рез. англ.)

Исследование коррозионной стойкости твердых р-ров металлов системы Bi — Sb в 0,1 н. и 1,0 н. р-рах NaOH (I) и 5%-ном р-ре CH_3COOH (II) при комнатной т-ре показало, что в I скорости растворения каждого из компонентов, составляющих сплав, невелики и мало отличаются друг от друга; граница коррозионной стойкости (ГКС) не проявляется. В II сплавы Bi-Sb растворяются гораздо быстрее, и скорости растворения компонентов резко отличаются друг от друга. При 65% Sb наблюдается появление ГКС. Измерение потенциалов показало, что их величины в зависимости от состава сплава изменяются плавно в I в сторону положительных значений, во II — незначительно. Толщина поверхностного слоя Bi-Sb-сплавов имеет величину до коррозии 1,5—3,0 μ, после коррозии 2—3,5 μ. Показано, что одним из факторов, влияющих на проявление ГКС, является образование плотного поверхностного антикоррозионного слоя. Образование этого слоя на границе сплав — р-р может наблюдаться при определенном соотношении компонентов в сплаве и определенной скорости коррозии. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 21791. Р. Салем

67803. К вопросу о влиянии некоторых факторов на возникновение водородной хрупкости стали. Никольский И. В., Уч. зап. Моск. гос. пед. ин-та, 1957, 99, 95—97

Описывается исследование влияния конц-ии H_2SO_4 и времени травления на водородную хрупкость. Материалом для исследования была проволока холоднотянутая диам. 6 *мм* состава (в %): C 0,14, Mn 0,45, Si — следы, P 0,011, S 0,03. Дается методика исследования. Полученные результаты сведены в таблицы и представлены в виде графиков. Г. Вашин

67804. К вопросу классификации сопротивляемости сталей коррозии под напряжением в солевых растворах, насыщенных сероводородом. Херцог (Sur le classement de la résistance des aciers à la corrosion sous tension dans des solutions salines saturées d'hydrogène sulfuré. Herzog Eugène), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 25, 2280—2282 (франц.)

В связи с тем, что коррозионная стойкость сталей в присутствии H_2S колеблется в широких пределах в зависимости от условий проведения опытов, автором сделана попытка уточнить условия классификации и показать влияние важнейших факторов на коррозию стали в напряженном состоянии: содержание H_2 в р-ре, предварительная термич. обработка металла и распределение нагрузок. В качестве коррозионной среды пользовались 1%-ным р-ром NaCl, насыщ. H_2S с pH 4,4—4,5. В некоторых случаях pH доводился до 3—3,5 с помощью HCl (к-та) или CH_3COOH. Образцы диам. 3 *мм* выдерживались в соответствующем р-ре и одновременно подвергались растяжению с помощью спец. приспособления, состоящего из рычагов и разновесов. Полученные результаты показывают, что в кислой среде с pH 3—3,5 разрушение образцов наступало уже через несколько часов, в то время как при pH 4—4,5 эти же образцы выдерживали нагрузку в течение 1000 час. В кислой среде необходимо было уменьшить нагрузку на ~ 30—50% для того, чтобы увеличить срок службы образцов. Результаты опытов указывают на нецелесообразность проведения лабор. испытаний в средах, кислотность которых существенно отличается от кислотности реальной коррозионной среды. Я. Матлис

67805. О причинах внезапного разрушения стальных конструкций. I. Некоторые примеры коррозионного растрескивания. Класс (Worauf ist das plötzliche Versagen von Stahlkonstruktionen zurückzuführen? I. Einige Beispiele von Spannungsrißkorrosion. Class Immanuel), Umschau. 1958, 58, № 5, 148—150 (нем.)

Приведены примеры и описаны условия, при которых наблюдается коррозионное растрескивание (КР) латуней, нержавеющей и углеродистой сталей, высокопрочных Al-сплавов, Ti и его сплавов, а также пластмасс. В качестве среды, вызывающей КР углеродистой стали, помимо щелочи, указываются нитратсодержащие удобрения (I), которые гигроскопичны и поглощают влагу. Отмечается, что наблюдались случаи серьезных повреждений железных конструкций вследствие межкристаллитного КР, вызванного влажными I. Транскристаллитное КР углеродистых сталей наблюдалось под действием цианистых соединений, а также при действии щелочи и I на сталь, в которой преобладающей структурной составляющей являлся перлит. КР сплава титана Ti-5Al-2,5Sn наблюдается при действии на него HCl (к-та), которая получается, напр. при разложении хлордифенила. М. Кристаль

67806. Изучение поверхности электродов. Часть IV. Межкристаллитная коррозия электродов из алюминия высокой чистоты. Муракава (Murakawa Takao), Дэнки кагаку J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 8, 427—431, E-91—E-92 (японск.; рез. англ.)

Результаты микроскопич. исследования коррозии болванки из Al (99,73—99,996% Al) под действием HF и HCl показали, что при содержании в Al незначительных примесей Fe, Si и Cu, Fe выделяется на границе между кристаллами, Cu и Si находятся в виде твердых р-ров и их конц-ия на участках, близких к граням кристаллов, больше, чем внутри последних. При погружении образца в HCl участки на границе кристаллов разрушаются сильнее и действие местных пар ускоряет коррозию. В HF более сильному разрушению подвергаются участки, несколько удаленные от границ кристаллов, так как HF более сильно действует на Al высокой чистоты. Часть III см. РЖХим, 1958, 18585. В. Левинсон

67807. Влияние хрома на сульфидную коррозию его сплавов с железом. Семенова А. К., Гельд П. В., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 72, 196—206

Исследовано окисление Fe-Cr-сплавов, содержание Cr в которых изменялось от 0 до 19,2%, парами S с упругостью 50 *мм* рт. ст. в интервале т-р 500—800°. Показано, что скорость коррозии быстро убывает с понижением т-ры и увеличением содержания Cr в сплаве. Малые добавки Cr (3—4%) понижают среднюю скорость окисления в 1,5—2 раза, добавка 12—17% увеличивает коррозионную стойкость в 10—20 раз. Исследованиями и измерением электрич. свойств наружных и внутренних слоев сульфидной окалины экспериментально выявлена аналогия защитного действия Cr как при действии O_2, так и S. Показано, что в процессе окисления сплавов серой Cr практически полностью концентрируется во внутреннем слое окалины, образуя сульфидную шпинель $FeCr_2S_4$, структурно схожую с $FeCr_2O_4$. При содержании 12,08% Cr в сплаве внутренний слой окалины на 86% состоит из сульфидной шпинели, которая резко тормозит диффу-

зию атомов S и Fe, делая сплав коррозионностойким. Библ. 15 назв. П. С.

67808. **Выделение H_2O_2 металлами как критерий атмосферной коррозии.** **Р о й х И. Л., Р а ф а л о в и ч Д. М.**, Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 12, 2733—2738 (рез. англ.)

В интервале 1—10 суток кривые кинетики выделения H_2O_2 свежезащищенными Al и Zn, найденные фотографич. методом, совпадают с кривыми кинетики роста толщины оксидного слоя указанных металлов, полученными Верноном при помощи взвешивания. Различным стадиям процесса окисления металлов соответствуют различные ур-ния, выражающие зависимость кол-ва выделенной H_2O_2 и соответственно толщины оксидного слоя от времени. В частности, при атмосферной коррозии Al и Zn интервалу от минут до 1 суток соответствует параболическая, а промежутку времени от 1 до 10 суток — логарифмич. зависимость. Резюме авторов

67809. **Коррозия контактов алюминий — сталь и алюминий — свинец.** **П р а й о р** (Galvanic corrosion of aluminum — steel and aluminum — lead couples. P r y o r M. J.), Corrosion, 1958, **14**, № 1, 19 (англ.)

Исследование показало, что в паре Al — Fe при pH среды 0—14 Al полностью защищает Fe от коррозии. Практически же влияют и другие факторы. Al обычно контактируют с Pb в случае применения окраски его пигментами на Pb-основе. Вытяжки из Pb-пыли и из глета вызывали сильную коррозию Al, а вытяжки из сурика и основной углекислой соли Pb безвредны. Взаимодействуя с маслом, Pb-пигменты могут образовывать мыла. Водн. экстракты олеиновокислого, рицинолевокислого и лауриловокислого Pb являются замедлителями коррозии Pb в отсутствие хлоридов и сульфатов. Ю. Аронсон

67810. **Изучение коррозии. XV. О механизме образования продуктов коррозии на стали и цинке во влагусодержащей атмосфере с низким содержанием паров HCl.** **Б а р т о н ь, Б е р а н е к, Б а р т о н ё в а** (Studium korose. XV. Mechanismus tvorby korosních zplodin na oceli a zinku ve vlhké atmosféře s nízkým obsahem par HCl. B a r t o ň K a r e l, B e r á n e k E d u a r d, B a r t o ň o v á S o ň a), Chem. listy, 1957, **51**, № 10, 1787—1790 (чешск.)

Скорость коррозии (К) стали и Zn в среде, содержащей влагу и кислые пары, зависит от многих явлений, к числу которых относятся поглощение водой кислых газов, гидролитич. р-ций, при которых образуются продукты К, характер солевых продуктов К и др. Авторами исследована кинетика К Fe и Zn в атмосфере с влажностью 99,86 и 75% и $1 \cdot 10^{-4}$ или же $1 \cdot 10$ и $2 \cdot 10^{-3}$% HCl. Испытания показали, что в случае Zn не найдены центры К, а в случае Fe после 17 час. опыта они определимы. Кривые К — время показывают, что К начинается только после нарушения первичного слоя окислов, а именно после истечения ~20 час. Повышение скорости К приписывают образованию гигроскопич. продуктов К. В случае Fe оно характеризуется повышением числа центров К, а в случае Zn скорость К понижается вследствие образования основных хлоридов Zn, состав которых изменяется в зависимости от времени. К Zn протекает при более высоких значениях pH, чем соответствует равновесной конц-ии для давления паров HCl в атмосфере, что и вызвано буферными свойствами продуктов К. Сообщение XIV см. РЖХим, 1958, 25466. O. Knessl

67811. **Причины коррозии металлов.** **А н т и, К а з о л о** (La cause della corrosione nei metalli. A n t i, C a s o l o), Ind. meccanica, 1957, **9**, № 9, 395—399 (итал.)

Рассмотрена коррозия (К) металлов в условиях воздействия атмосферы и агрессивных хим. соединений. Показано значение относительной влажности, описан механизм электрохим. К металлов и факторы, способствующие К. Приведены сравнительные данные по К металлов в различных атмосферах при различных значениях относительной влажности, включая умеренный, тропич., морской и тропич. морской климаты. Показано влияние загрязнений атмосферы и металлич. поверхности на К, описана К двигателей внутреннего сгорания, а также предложены меры по защите их от К. Я. Лапин

67812. **Защита металлов от коррозии в упаковке и при хранении.** **Э в а н с, С т р а у д** (Prevention of corrosion in packaging and storage. The control of atmospheric corrosion of metals in storage and transit. E v a n s E. L l., S t r o u d E. G.), Chemistry and Industry, 1957, № 9, 242—248 (англ.)

Рассматривается механизм атмосферной коррозии (К), образование пленок, влияние на скорость К влажности и различных примесей (SO_2, $(NH_4)_2SO_4$, зола и др.). Описываются особенности условий, в которых происходит К металлич. изделий при их упаковке и перевозке и рекомендуются методы антикоррозионной защиты. Г. Вашин

67813. **Коррозия и защита от коррозии надземных и подземных конструкций на рудниках.** **Э й з е н ш т е к к е н** (Korrosion und Korrosionsschutz in Bergwerksbetrieben über- und untertage. E i s e n s t e c k e n F.), Schlägel und Eisen, 1958, № 1, 19—25 (нем.)

Скорость и характер коррозии (К) труб (Т) на рудниках зависит от агрессивности почвы, в которой проложены Т, от состава воды, протекающей по Т, и от продолжительности воздействия агрессивной среды на металл. Характерными видами разрушений на рудниках являются местная К на внешней стороне Т, язвенная К с внутренней стороны Т, вызванная водой, содержащей CO_2, графитизация чугуна, подповерхностная К Т, по которым подается вода из шахт, К, вызванная блуждающими токами. Отмечается большое влияние остатков окалины на характер К и указывается на частые случаи К, вызванной наличием этих остатков, К баллонов, в которых находится кислород под высоким давлением. Отмечается возможность возникновения в Т коррозионных трещин и целесообразность применения Т из материала, менее склонного к этому виду разрушения, подвергнутого отжигу для снятия напряжений. Рассматриваются способы защиты Т от К и при этом указывается, что результаты длительных коррозионных испытаний, проведенных в 10 различных шахтах, показали, что скорость К особенно велика в течение первого года, а затем с течением времени снижается и после 8 лет достигает ~ 0,05 *мм/год.* Указывается, что К Т может быть несколько уменьшена применением сталей, содержащих Cu и P, а также введением в среду замедлителей К. М. Кристаль

67814. **Защита стальных конструкций в морской атмосфере.** **Б р а й т** (The protection of steel structures in salt atmospheres. B r i g h t H. E.), Corros. Technol., 1958, **5**, № 1, 17—20 (англ.; рез. франц., нем.)

См. РЖХим, 1953, 7725.

67815. **45 лет коррозионных исследований. Часть 2. Данные Бюро стандартов.** **Р о м а н о в** (45-year corrosion study. Part 2. Results of Bureau of standards. R o m a n o f f M e l v i n), Petrol. Engr, 1957, **29**, № 4, D28—D32 (англ.)

Описание стойкости различных металлов в типичных почвах США. Результаты этих испытаний в течение 14 лет показали, что для низколегированных чугунов наличие в них Ni или Cu не дает заметного улучшения стойкости. Более стойким, чем обычный чугун,

является аустенитный, содержащий 15% Ni, 2,5% Cr и 6,5% Cu. Наилучшие результаты в 15 коррозионных почвах показала сталь 316 типа AS1, содержащая 18% Cr, 11% Ni и Mo. Для Cu и ряда ее сплавов наиболее опасными были почвы, имевшие в своем составе золу, и с большим содержанием сульфидов, хлоридов и H-ионов. Сплавы Cu-Zn, содержащие > 27% Zn, с повышением содержания последнего сильнее обесцинковывались, кроме случаев пребывания их в почвах, имевших среднее и высокое содержание сульфидов. В сульфидных почвах коррозия латуней уменьшалась с увеличением содержания Zn. Добавление As не вызывало обесцинкование, но показывало сильную межкристаллитную коррозию. Pb и его сплавы с Sb и Te корродировали одинаково во всех почвах. Уменьшение аэрации и присутствие органич. кислотности увеличивало коррозию Pb. Высокое содержание сульфатов, хлоридов или карбонатов вызывало пассивацию Pb. В неорганич. окислительных почвах для защиты стальных труб достаточна оцинковка с расходом Zn в 0,61 *кг/м²*, в неорганич. восстановительных почвах требовался расход в 0,92 *кг/м²*, а в высоко восстанавливающих органич. почвах необходимы даже более толстые покрытия. Покрытие Pb толщиной 0,038 *мм* подвергалось сквозной точечной коррозии во всех почвах в течение нескольких лет. Покрытие Cu слоем Sn толщиной 0,025 *мм* давало те же результаты. Фенольные покрытия горячей сушки давали заметно лучшие результаты, чем те же покрытия воздушной сушки. Прекрасные результаты показала обкладка мягкой резиной толщиной 6,35 *мм*. Покрытие силикатными эмалями оставалось неповрежденным в течение всего срока испытания. Асбоцементные трубы показали очень хорошие результаты в 15 различных почвах. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 8355.

В. Притула

67816. Коррозия отходящими газами. Гийо-Сьонне (La corrosion par les gaz de combustion. Guyot-Sionnest M.), Chauff. mazout, 1957, № 6, 24—30 (франц.)

Отмечается, что отходящие газы (ОГ) сернистого топлива содержат SO_3 и H_2SO_4, вызывающие коррозию (К) поверхностей теплообмена. Скорость К зависит от т-ры и состояния поверхности металла и условий сжигания. При сжигании топлива наблюдается образование 2 точек росы, напр., при применении мазута, т-ра стенки трубы, отводящей ОГ, равна ~200°, первая кислая точка росы отмечается при 150—160°, вторая точка при 50°. Приводятся данные по т-рам, при которых происходит образование кислой точки росы и SO_3 в ней в зависимости от характера сжигаемого топлива. Указывается, что содержание в ОГ SO_3 тем выше, чем больше воздуха подается в топку. Приводятся данные по режимам топки центрального отопления, заводских установок, рациональному выбору топлива, эффективности применения различных добавок для уменьшения К и т. п. Определения сравнительной коррозионной стойкости 38 металлов, 22 типов окрасок и 6 других методов защиты показало: 1) наибольшей стойкостью в ОГ обладает сталь Карпентер (20% Cr, 29% Ni, 2% Mo), инконель (79% Ni, 14% Cr, 6% Fe), сплав L 605 (51% Co, 20% Cr, 15% W, 10% Ni), хастеллои B и C; 2) ни одна из окрасок и др. металлич. покрытий, в том числе Ni-Cr, не защищают от К в ОГ. Приводятся рекомендации по снижению агрессивности ОГ — уменьшение подачи воздуха в топку, добавка к топливу 1—4 ч. на 1 тыс. ч. доломита, введение в ОГ 0,6% аммиака и др.

Ф. Сломянская

67817. О действии хлористой серы на металлы и окислы металлов. Функ, Берндт, Хенце (Über die Einwirkung von Chlorschwefel (Dischwefeldichlorid) auf Metalle und Metalloxyde. Funk Herber Berndt Karl-Heinz, Henze Günter), Wi Z. Martin-Luther-Univ. Halle-Wittenberg. Math.-nat wiss. Reihe, 1957, 6, № 5, 815—822 (нем.)

Исследования поведения металлов (М) и их окис (O) в S_2Cl_2 (I) показало, что в ряде случаев М и и ведут себя в I одинаково, т. е. они реагируют п одной и той же т-ре, и в результате взаимодейств образуются одинаковые продукты; в других же сл чаях т-ра, необходимая для протекания р-ции, р лична. Na, Be, Mg и Ca реагируют с I с трудом. П дуктами взаимодействия М с I в большей части с чаев являются хлориды этих М. При взаимодейст с I Cu, Zn, Cd, Pb, Fe, а также ZnO, CdO, PbO, Fe MgO и CaO наряду с хлоридами образуются сульф этих М. Re, а также Re_2O_7 образуют при взаимод ствии с I только ReS_2. При взаимодействии с I Al, T и Mo образуются комплексные соединения.

М. Крисla

67818. Явление коррозии сплавов, применяемых д изготовления зубных протезов. Часть II. Исследов ния нержавеющих сталей, применяемых для изг товления зубных протезов. Штегеман (Korrosion serscheinungen an Dentallegierungen. Teil II: Unte suchungen an Dental-Edelstählen. Stegeman Karl), Dtsch zahnärztl. Z., 1958, 13, № 2, 105—1 (нем.)

Приведены результаты исследования влияния мех нич. и термич. обработок на коррозионную стойкост нержавеющих сталей (НС), применяемых для изг товления зубных протезов. Исследованы стали ти 18-8 в деформированном состоянии, сталь того ж типа в виде литья и кобальтово-хромовый сплав, со держащий ~70% Co и 20% Cr, применяемый в ви литья и проволоки. Сравнение полученных данны с данными измерения потенциалов сплавов благор ных металлов (СБМ), применяемых для изготовлен зубных протезов, показало, что химизм процесса обоих случаях аналогичен. Как у СБМ, так и у Н величина потенциала лишь в некоторой степени за сит от состава сплава. Основное влияние на велич потенциала сплава оказывает состав слюны или с став синтетич. р-ра; при этом главную роль игра кол-во растворенных в них O_2 и CO_2. После механ или термич. обработки потенциал сплава сдвигае в сторону отрицательных значений. Путем примен ния р-ров индикаторов было установлено, что п этом на поверхности НС образуются анодные участк Во всех случаях после проведенных с соблюден существующих правил механич. и термич. обрабо происходило самопассивирование сплава и через н которое время потенциал принимал значение поте циала сплава в пассивном состоянии. Часть I с РЖХим, 1957, 10545.

М. Криста

67819. Проблемы коррозии в ядерных реактор вызванной водой при высоких температурах. I Коррозионное поведение материалов, используем для тепловыделяющих элементов и их оболоч Маху (Korrosionsprobleme in Atomreaktoren durch Wasser bei höheren Temperaturen. II. Korrosionsver halten der Materialien für die Brennstoffelemente u deren Umhüllungen. Machu Willibald), Atom kern-Energie, 1957, 2, № 7, 248—255 (нем.)

Рассмотрены вопросы коррозионной стойкости (К металлов, применяемых для защитных оболочек те ловыделяющих элементов и в качестве конструкци ного материала в реакторах с водяным охлаждени Подчеркивается большое различие в КС Al в воде п низких (до 100°) и высоких (свыше 100°) т-рах. Та коррозия Al в дистил. воде при 200° в 80 раз больш чем при 50°. При этом для низких т-р бóльшая К характерна для наиболее чистого Al, в то время

при высоких т-рах последний оказывается наименее стойким по сравнению с другими сортами Al и его сплавами. КС чистого Zr в воде при высокой т-ре обусловливается защитной окисной пленкой, которая через определенное время отслаивается, вызывая сильную коррозию металла. КС Zr зависит от чистоты металла, причем вредными являются мельчайшие примеси (в %): N_2 0,004, Pb 0,01, C 0,04 и Ti 0,1, а полезными — примеси Fe, Cr или Ni (в кол-ве до 0,1%). Легирование Zr оловом устраняет склонность защитной окисной пленки к отслаиванию и компенсирует вредное влияние примесей. Оптимальное кол-во Sn 0,5%. Одновременные присадки Sn, Fe, Ni или Cr улучшают КС Zr. Описываются свойства такого сплава (циркаллой-2). Be, который является эффективным регулятором нейтронов, практически стоек в отношении кислорода воздуха до 650°. Стойкость Be в воде при т-ре > 100° пока еще недостаточно выяснена, однако замечено, что КС зависит от метода получения Be и что при этой т-ре возможна точечная коррозия. Точечной коррозии Be способствуют ионы Cl, Cu, Fe и SO_4. Примеси Al и Si понижают, а примесь Fe повышает КС Be. При контакте с Al или нержавеющей сталью Be не стоек. Для защитных оболочек наиболее стоек сплав Zr с Sn и небольшими добавками Fe и Ni. До 350° пригодны нержавеющие и жаростойкие аустенитные стали, Au, Pt, Ti, сплавы Co и Ti, до 200° покрытия хромом. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 8375.

А. Тумовский

67820. **Применение титана в промышленности.**— (Improved fabrication techniques and lower cost favor titanium's use.—), Corrosion, 1958, **14**, № 1, 119—120, 122 (англ.)

Рассмотрены свойства 3 марок Ti и вопросы сварки Ti. Несмотря на большую стоимость, в ряде случаев, в частности для изготовления реакторов и теплообменников, рекомендуется применять Ti в качестве конструкционного материала.

В. Левинсон

67821. **Применение титана в химической промышленности. Такао, Сугано, Кусамити,** Techn. Cast. and Forg., Тютандзо, 1957, **10**, № 4, 47—56 (японск.; рез. англ.)

Приводится схема производственного процесса получения Ti, а также данные по его составу, физ. свойствам (по сравнению с другими конструкционными материалами), хим. стойкости, механич. обработке и сварке. Описываются отдельные конструкции хим. аппаратуры, изготовленные из Ti.

Г. Вашин

67822. **Коррозия металлов в строительных сооружениях. Джонс** (Corrosion of metals in buildings. Jones F. E.), Chemistry and Industry, 1957, № 31, 1050—1063 (англ.)

Подробно описывается характер коррозионных разрушений Pb, Cu, Zn, Al, применяемых в строительных сооружениях.

Г. Вашин

67823. **Коррозия и защита алюминия и его сплавов в строительстве. Корелич** (Korozija i zaštita aluminijskih materijala u građevinarstvu. Korelić Olga), Zašt. mater., 1957, **5**, № 11, 395—398 (сербохорв.; рез. франц.)

Рассмотрены механич. и хим. свойства Al и некоторых его сплавов. В результате проведенных испытаний образцов Al, Al-Mg5 и Al-Cu-Mg, защищенных различными способами (фосфатированием, анодированием и др.), установлено, что наилучшую защиту обеспечивает анодирование. Хорошей коррозионной стойкостью обладает сплав Al-Mg5. Al и его сплавы могут найти широкое применение в строительстве.

В. Левинсон

67824. **Коррозия алюминия в строительстве и меры борьбы с ней. Подбрежник** (Korozione pojave na aluminijumu za građevinske potrebe i njihovo sprečavanje. Podbrežnik Fran), Zašt. mater., 1957, **5**, № 11, 389—394 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Описано коррозионное поведение Al и его сплавов, применяемых в строительстве, а также меры повышения их коррозионной устойчивости на различных стадиях произ-ва, применения, хранения и транспортировки.

В. Левинсон

67825. **Прочность и коррозионная стойкость сварных алюминиевых швов, полученных при помощи ультразвука. Джонс, Томас** (Strength and corrosion resistance of ultrasonically soldered aluminum joints. Jones J. Byron, Thomas John G. Aeroprojects Inc., West Chester, Pa., 1956, 61 pp., ill.) (англ.)

Отмечается, что сварка с помощью ультразвука эффективно используется для получения Al-швов с применением припоев на основе Sn, Cd и Zn. Коррозионная стойкость швов оценивается путем определения потери прочности в результате переменного погружения в 3,5%-ный солевой р-р и сравнения результатов с первоначальными, полученными в котловой, аэрированной и дистил. воде. Наиболее эффективным припоем для работы в водо-солевом р-ре является сплав, содержащий 95% Zn с 5% Al-Si, с последующим отпуском шва. Другим припоем, хорошо себя зарекомендовавшим, является сплав, содержащий ⩾14% Zn с Sn или Al. Для работы в дистил. воде эффективны припои на основе Sn, содержащие небольшие кол-ва Zn и Cu. Отмечено, что припои для Al-швов необходимо выбирать специально в зависимости от среды, в которой они будут использоваться.

П. С.

67826. **Коррозия нержавеющей стали 347 и алюминия 1100 в азотной кислоте и в смеси азотной и серной кислот. Диллон** (Corrosion of type 347 stainless steel and 1100 aluminum in strong nitric and mixed nitric-sulfuric acids. Dillon Charles P.), Corrosion, 1956, **12**, № 12, 47—50 (англ.)

Приведены хим. состав нержавеющей стали 347 и Al 1100 и данные коррозионных испытаний указанных материалов в смеси 13,5%-ной H_2SO_4 и 85%-ной HNO_3 при 43,3° и различных условиях, в парах этой смеси.

Г. Вашин

67827. **Применение сухой очистки поверхности металлов в печах. Бардин** (Using burn-off ovens to dry-clean metal surfaces. Bardin P. C.), Industr. Finish., 1957, **33**, № 5, 40, 42, 44, 46, 48 (англ.)

Рассматривая способ очистки поверхности загрязненных деталей (Д), применяя нагрев в сухом воздухе при т-ре 205—345°, при которой происходит испарение масляных пленок и загрязнений, отмечается, что при этом образуется окисная пленка, имеющая синюю окраску, обладающая защитными и адгезионными свойствами. Окисление распространяется на глубину ~125 μ. Длительность защитного действия покрытия находится в пределах от нескольких часов до нескольких дней, в зависимости от атмосферных условий. Продукты сгорания тяжелых масел, остающиеся на холоднокатанных листах, ухудшают адгезию краски к поверхности. Для получения блестящей поверхности обуглившееся масло следует удалить. Fe и сталь более легко воспринимают сухую очистку (СО), чем Cu, латунь, Zn, Al и другие цветные металлы. Zn-литье под давлением плохо поддается СО. Д малого сечения в процессе СО могут деформироваться. СО крупногабаритных Д нерациональна вследствие повышенного расхода тепла. При длительности СО Д толщиной ~ 1 *мм*, равной 1—6 мин., т-ра нагрева равна ≈ 288° для легких, 316° для средних и 343° для тяжелых масел.

Е. Зарецкий

67828. **Снятие окалины на сталях при повышенных температурах. Красиков Б. С., Лаврентьев Б. И.,** Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 7, 993—997

Исследовалась скорость снятия окалины (ССО) на сталях различных марок в 15%-ной H_2SO_4 с добавками $CuSO_4$, $SnSO_4$, и «ЧМ». ССО увеличивается с увеличением т-ры, и при данной т-ре не зависит от введения добавок в р-р. Защитное действие «ЧМ» резко ослабевает с повышением т-ры, а защитное действие контактно осажденных металлов (Sn, Cu, Pb) очень незначительно меняется с т-рой. Наилучшим защитным действием обладает пленка контактно осажденного Sn, в этом случае значительно меньше оказывается содержание С в сталях, и устраняется опасность наводораживания стальных изделий, так как после полного снятия окалины выделение водорода практически прекращается. М. Мельникова

67829. **Влияние кислотной обработки на прочность сварных соединений котельных труб. Турык** (Wpływ kąpieli kwasowej na wytrzymałość spawanych połączeń rur kotłowych. Turyk Włodsimierz), Energetyka, 1957, **11**, № 6, 286—288 (польск.)

Исследование влияния кислотной обработки на прочность сварных соединений в условиях хим. удаления накипи с внутренней поверхности обогреваемых труб показало, что после многократной (10 раз) и продолжительной (по 8 час.) обработки в 8%-ной HCl с добавкой 2 *кг/м³* р-ра формалина в качестве замедлителя коррозии при 70° прочность сварных соединений, так же как и прочность самого котельного железа осталась без изменения. В. Левинсон

67830. **Влияние содержания углерода в стали на наводораживание ее при травлении в растворах азотной кислоты. Балезин С. А., Никольский И. В.**, Уч. зап. Моск. гос. пед. ин-та, 1957, **99**, 23—26

Для исследования взята сталь с содержанием С: 0,17, 0,6, 0,9, 1,1% и предварительно перегнанная к-та. Описывается методика исследования. Результаты сведены в графики, из которых сделаны следующие выводы: 1) с повышением процентного содержания С в стали скорость ее растворения в HNO_3 понижается; 2) при травлении углеродистой стали в р-рах 1,5 н. и 2 н. HNO_3 абсорбции водорода не наблюдается; 3) травление всех исследованных сталей в 0,5 н. HNO_3 сопровождается неводораживанием. Г. Вашин

67831. **Покрытия металлов. Фейбиан** (Conversion coatings for metals. Fabian Robert J.), Mater. Design Engng, 1957, **46**, № 2, 121—136 (англ.)

Хим. или электрохим. покрытия образуются путем перехода металлич. поверхности в инертную неорганич. пленку. Вследствие сочетания металлич. и неметаллич. свойств эти покрытия широко применяются для защиты металла от коррозии и придания металлам декоративного вида, а также для повышения стойкости к истиранию, в качестве грунтовки для улучшения адгезии красок и для облегчения холодной обработки металлов. Описаны способы нанесения на металл различных типов покрытий: фосфатных, хроматных, анодных пленок, а также окисных и других видов пленок. Приведена таблица физ.-хим. свойств различных видов покрытий с указанием их назначения и металлов, на которые эти покрытия рекомендуется наносить. В. Лукинская

67832. **Нанесение металлических покрытий в вакууме устраняет хрупкость. Дресс** (Vacuum deposition avoids embrittlement. Dress V.), Iron Age, 1957, **180**, № 25, 142—145 (англ.)

Стальные детали, покрытые электролитич. способом слоем Cd, обладают водородной хрупкостью. Нанесение Cd путем испарения в вакууме устраняет этот недостаток. Покрытие толщиной в 0,0012 *мм* получается при давл. 10^{-6} в течение 15—35 мин. при комнатной т-ре. Покрытие прочно держится на стали и выдерживает все испытания лучше, чем при нанесении электролитич. путем. Особенно высока его устойчивость к действию р-ров солей. М. Серебрякова

67833. **Недостатки в технике металлизации и предложения по их устранению. Рейнингер** (Mängel der Metallspritztechnik und Vorschläge zu ihrer Beseitigung. Reininger Hans), Blech, 1958, **5**, № 2, 93—101 (нем.)

Практические указания по процессу нанесения Zn- и Al-покрытий методом металлизации и методам устранения недостатков, имеющих место в этом процессе. В. Левинсон

67834. **Металлизация в строительстве. Наврот** (Zastosowanie metalizacji natryskowej w budownictwie. Nawrot Tadeusz), Inż. i budown., 1957, **14**, № 11, 397—398 (польск.)

Для защиты оконных рам и дверей от коррозии применяют способ металлизации (М) цинком, которые в ряде случаев окрашивают или покрывают эмалью. Такой метод защиты обеспечивает сохранность изделий в течение 25—30 лет. Приводятся данные по стоимости покрытий. Декоративная М проводится не только цинком, Al и оловом, но и бронзой, латунью, Cu, Cr и Ni. Лестничные перила, гипс и бетон — М бронзой, мебель — Al, Cr. В некоторых случаях проводят последующую окраску. В сооружениях пищевой пром-сти М емкости для молока на 3000 *л*. М Al-чаны для ферментизации на 10 000 и 20 000 *л*. Наилучшей адгезией к гипсу и бетону обладают покрытия Al, затем Zn, наихудшая адгезия у бронзовых и латунных М покрытий. Начало см. РЖХим, 1958, 39980. Ф. Сломянская

67835. **Применение покрытия типа Рокайд А к деталям камеры сгорания реактивных двигателей. Леви** (Application of Rokide A coating to ramjet engine combustion components. Levy Alan V.), Amer. Rocket Soc. (Preprints), 1956, № 295, 8—15 (англ.)

Покрытие деталей камеры сгорания реактивных двигателей окисью алюминия как теплоизоляционным материалом, осуществляемое методом распыления в струе пламени, представляет большой интерес с точки зрения понижения рабочей т-ры этих деталей и облегчения условий ее эксплуатации. В реактивном двигателе т-ра детали без покрытия была 1180°, а с покрытием толщиной 0,75 *мм* — 980°. Отмечается, что механич. свойства покрытия и его сцепление с основным металлом хорошие. См. также РЖХим, 1958, 18729. И. Леви

67836. **Горячее цинкование. Новые данные. Баблик** (Feuerverzinken. Neue Erkenntnisse und Ergebnisse. Bablik H.), Österr. Ingr-Z., 1958, **1**, № 2, 91—96 (нем.)

Рассматривается структура Zn-покрытий, полученных горячим способом, и их коррозионная стойкость. В. Левинсон

67837. **Горячее цинкование крепежных и мелких изделий. Горде** (La galvanisation a chaud de la boulannerie et des petites pièces. Gordot A.), Zinc, cadm. et alliages, 1957, № 10, 2—5 (франц.)

Согласно государственным технич. условиям (ТУ), для надежной защиты цинком крепежных изделий требуется слой 500 *г/м²*—71,5 μ. Согласно ТУ фирмы «Электричество Франции», требуется 490 *г/м²*—70 μ. Покрытие винтовой нарезки, особенно на внутренней поверхности гаек горячим способом, настолько затруднительно, что гайки нарезались после покрытия или покрывались цинком электролитич. способом. Проведенные опыты показали, что максим. толщина покрытия достигается при 470—480°. Для чистоты нарезки необходимо центрифугирование после нанесения покрытия. Центрифугирование удаляет ~15% слоя Zn. Опыты показали, что для того, чтобы слой Zn, остающийся после центрифугирования отвечал ТУ, тре-

буется продолжительность цинкования 90—120 сек. См. также РЖХим, 1957, 46799. Ю. Аронсон

67838. **К вопросу влияния загрязнений и их контроля при работе ванн горячего цинкования. Дюссе, Суске** (Considérations sur l'effet des impuretés et sur leur contrôle par analyse dans les bains de galvanisation à chaud. Dussaix R., Souské R.), Zinc, cadm. et alliages, 1957, № 12, 35—39 (франц.)

Указывается, что загрязнения ванн (В) горячего цинкования (ГЦ) зависят не только от состава применяемого Zn, но и от состава защищаемого металла, т. е. кол-ва переходящего из него в ванну P, Si, C. Поэтому при ГЦ чугуна необходимо предварительное обезуглероживание его поверхности, а также обработка в р-ре HF для растворения Si. Приводятся данные по составу Zn, применяемого для ГЦ. Перечисляются допустимые нормы содержания в В загрязнений Zn, их влияния на вес покрытия, цвет и коррозионную стойкость. Особо рассматривается влияние на стойкость ГЦ наличия в В Al, который может присутствовать как загрязнение и как спец. легирующий элемент. Так, напр., при чистоте Zn 99,99 до 99,5% лучшие результаты дает добавка в В 0,1% Al. При более низкой чистоте Zn кол-во Al рекомендуется увеличить до 0,13%. В ряде случаев применяют эвтектич. сплавы Zn-Al с содержанием Al 4,5% (т. пл. 380°). Рассматриваются методы хим. и физ.-хим. анализа Zn. Отмечается, что наиболее точным и быстрым является спектральный метод. Ф. Сломянская

67839. **Ванны с электроподогревом для нанесения металлических покрытий методом окунания. Янецкий** (Lázně pro ponorové pokovování, vytápěné elektricky. Janecký Karel), Hutník (Českosl.), 1957, 7, № 12, 408—412 (чешск.)

Описана конструкция ванн и рассмотрены условия лужения железной проволоки и ленты методом окунания, а также цинкования трубок, проволоки и сетки. Рассмотрена экономич. сторона применения электрич. подогрева. Б. Левинсон

67840. **Защита от окисления жаростойких сплавов методом диффузии. Бюкле** (Protection contre l'oxydation des alliages réfractaires par de procédé de diffusion en phases multiples. Bückle H.), Rev. métallurgie, 1957, 54, № 1, 16—22 (франц.)

Приводится характеристика получаемых диффузионных покрытий (П), применяемых для защиты от окисления жаростойких сплавов. Указывается, что при непосредственном контакте образцов Cu и Zn при 380° в течение 2 час. происходит образование соединений CuZn, Cu_5Zn_8 и $CuZn_4$, что соответствует фазам β, γ и ε. Приводятся данные по определению микротвердости этих фаз. Твердость γ-фазы в 5 раз больше, чем Cu. Отмечается, что на образование фаз влияет ряд факторов, как то: продолжительность обработки, состав основного металла, толщина диффузионной фазы, характер контакта. Описывается метод получения защитных П из порошкообразной смеси или из газовой среды. Последний метод дает более качеств. П. При рассмотрении способов защиты Cu от окисления (О) приводится диаграмма состояния Cu-Be и данные определения микротвердости β-фазы. Установлено, что образующееся соединение Cu_3Be при определенных условиях диффундирует в Cu и предотвращает ее О. При защите от О хромоникелевых сплавов применяли соединение AlNi, которое обладает высокой жаростойкостью, коррозионностойко и не хрупко. При таком методе защиты сплава нимоник происходит образование 3 слоев, в том числе новой фазы неизвестного состава, в которую, по-видимому, входят и элементы из нимоника. Защита Mo от О осуществляется П $MoSi_2$, образующегося при 1500° при совместном действии Mo и Si или Mo и четыреххлористого кремния. Приводятся данные по защите этими П спиралей из Mo. Спирали с таким П стойки при 1700° на воздухе, Mo же без П применим только до 800° вследствие летучести окислов Mo. Установлено, что в $MoSi_2$ происходит самозалечивание пор. Отмечается возможность получения П из фазы WSi_2, а также П сплавов Cr-Si, Cr-Be, Cr-Al. Ф. Сломянская

67841. **Повышение химической стойкости диффузионно-хромированной стали. Вязников Н. Ф., Попандопуло А. Н.,** Металловедение и обработка металлов, 1958, № 3, 61—62

Были проведены опыты по увеличению хим. стойкости и повышению поверхностной твердости диффузионно-хромированных образцов из низкоуглеродистой стали 20 и армко-железа путем обработки смесью, состоящей из 50% малоуглеродистого феррохрома, 45% Al_2O_3 и 5% NH_4Cl при 1200° в течение 8 часов. Показано, что последующая после хромирования цементация ведет к образованию слоя карбидов Cr, повышению сплошности хромированного слоя и увеличению коррозионной стойкости. Твердость при этом увеличивается ~ в 2,5 раза. Р. Сален

67842. **Способ фосоксид — путь к улучшенной защите от ржавления. Роггендорф** (Das Phosoxyd-Verfahren, ein Weg zu verbessertem Rostschutz. Roggendorf Wilhelm), Industrieblatt. 1958, 58, № 2, 56 (нем.)

Описаны свойства защитных пленок, получаемых при применении способа фосоксид (СФ), являющегося комбинацией воронения и фосфотирования. Получаемые при этом способе окиснофосфатные пленки толщиной в 0,003—0,004 *мм* имеют мелкокристаллич. структуру, обладают высокими защитными свойствами и создают хорошее сцепление лаковых покрытий с металлом. Способ фосоксид очень простой. М. Кристаль

67843. **О некоторых результатах сравнения коррозии арматуры в силикатных и цементных изделиях автоклавного твердения. Ривлин И. Я.,** Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1957, А, № 92, 11 стр., илл.

Изучены некоторые факторы, определяющие защитные свойства по отношению к арматуре цемента и цемента — песка (в отношении 1 : 3) автоклавного твердения, как то водородный показатель и протекание во времени процессов водопоглощения и водоотдачи. Установлено, что добавление 15% цемента к дезинтегрированной смеси приводит к появлению у силикальцитных и пеносиликатных изделий способности удерживать часть поглощенной влаги, что должно способствовать уменьшению скорости диффузии кислорода к арматуре. Проведен ряд коррозионных испытаний с образцами из цемента и цемента — песка автоклавного твердения, содержащими армированные железные стержни. Скорость коррозии определялась путем нахождения потери арматуры в весе, приходящейся на 1 *м*² поверхности в течение дня. С помощью результатов коррозионных испытаний проведено сравнение скорости коррозии арматуры в цементе и цементе — песке автоклавного твердения с соответствующими данными для силикальцитного монолита и пеносиликата при различных условиях испытаний и разной продолжительности их. Подтверждено, что добавление цемента в кол-ве 10% по весу дезинтегрированной смеси значительно уменьшает коррозию железа, армированного как в силикальците, так и в пеносиликате. Резюме автора

67844. **Коррозия стали, вызванная некоторыми строительными материалами. Снек** (Teräksen korroosio eräiden rakenneaineiden vaikutuksesta. Sneck Tenho), Tekn. aikakauslehti, 1958, 48, № 2, 37—40, 58 (финск.; рез. англ.)

Рассмотрены вопросы коррозии (К) железной арматуры в бетоне в зависимости от толщины слоя бетона, его пористости, наличия примесей и величины трещин. Отмечается особое влияние последнего фактора. Причиной К является, по-видимому, образование концентрационных элементов, пар дифференциальной аэрации. Подобный механизм К можно предполагать и в случае К, вызванной контактом с теплоизолирующими материалами. В. Левинсон

67845. К вопросу защиты конденсатного трубопровода от коррозии при переменных температурах. Грас, Свачина (Příspěvek k ochraně kondensačního potrubí proti korosi při měnlivých teplotách. Graas Zdeněk, Svačina Jar.), Chem. průmysl, 1956, 6, № 11, 474—475 (чешск.)

Результаты полузаводских испытаний, проведенных чехословацким ин-том синтетич. каучука, ряда комбинированных покрытий для защиты от коррозии конденсатного трубопровода, уложенного в бетонированном канале, показали, что лучшую защиту дает покрытие из асфальта, упрочненного слоем джута или стеклянной ватой. И. Елинек

67846. Применение эпоксидных смол для изготовления антикоррозионных покрытий. Кигоку, Resin Finish. and Applic., Дзюси, како, 1957, 6, № 8, 4—9 (японск.)

Рассмотрено применение эпоксидных смол (ЭС), а также ЭС, модифицированных с полиэфирными, мочевинными, меламиновыми, фенольными, полиамидными или фурановыми смолами для изготовления антикоррозионных покрытий и слоистых пластиков, используемых в качестве коррозионностойких материалов. В. Иоффе

67847. Новое в защите от коррозии. Хебберлинг (Neues vom Rostschutz. Hebberling Hans), Industrieblatt, 1958, 58, № 2, 45—46 (нем.)

Приводятся данные по новому DIN"у на окраску стальных машиностроительных конструкций. Указывается, что окалиной считаются только пленки толщиной от 10 μ. Полное удаление более тонких пленок предусматривается только перед окраской новых мостов и т. п. объектов. Рекомендуется широкое применение для защиты от коррозии Pb_3O_4, обусловливающего пассивацию основного металла. Установлено, что в местах утоньшения или повреждения защитного слоя, содержащего Pb_3O_4, имеет место образование соединений Pb и самозалечивание участков повреждений. Для защиты от газов и конденсирующейся воды применяют битумные покрытия по Pb_3O_4. Ф. Сломянская

67848. Работа по коррозии Британского общества по исследованию железа и стали. II. Изучение методов защиты. Хадсон (Les travaux sur la corrosion de la British Iron & Steel Research Association. II. Étude des moyens de protection. Hudson J. C.), Corros. et anticorros., 1957, 5, № 4, 119—127 (франц.)

Обзор результатов опытных работ по защите металлов от атмосферной коррозии. Приведены данные для разработки краски на основе фенольной смолы, пигментированной основным сульфатом Pb, окисью железа и баритом, успешно применяемой британским военно-морским флотом. Показано влияние характера предварительной подготовки поверхности на продолжительность защиты от коррозии в атмосферных условиях г. Шеффильда. Грунт под окраску должен содержать замедлители коррозии, предотвращающие коррозию; общая толщина слоя краски не должна быть (в условиях Англии) < 100—125 μ. Лучшие результаты были получены при использовании краски с молотым пигментом и связующим на основе льняного масла. Приведен состав применяемых антикоррозионных красок. Обобщены результаты по изучению влияния толщины слоя 100 различных красок на стальных листах, экспонированных на коррозионных станциях промышленного и приморского районов Англии. Отмечается, что в Англии максим. загрязнение атмосферы сернистыми соединениями имеет место зимой, миним.— в летний период, поэтому лучшие результаты дает окраска в период апрель — сентябрь включительно, худшие в декабре — январе. Приведены данные по изменению влажности в течение года в зависимости от времени суток и т-ры для Лондона, Парижа, Лиссабона, Триеста и Нью-Йорка и рекомендации по выбору толщины пленки в этих местностях. Типовые испытания (в промышленной атмосфере Шеффильда (Англия)) стали, покрытой Al или Zn или Cd, привели к следующим заключениям. 1. Длительность защиты металла, обусловленная данным покрытием, определяется толщиной покрытия. Технология нанесения защитного покрытия имеет второстепенное значение. 2. Al-покрытие более эффективно, чем Zn, а Zn более эффективно, чем Cd. В атмосфере агрессивных хим. в-в Zn-покрытие, обеспечивающее лучшую катодную защиту, является более эффективным. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 8358. И. Шварц

67849. Исследование цинковых покрытий. Драгойлович, Штрцай (Ispitivanje cinkovih premaza. Dragojlović P., Strcaj V.), Brodogradnja, 1957, 8, № 5, 191—193, 194—195 (сербо-хорв.)

Проведены коррозионные испытания ряда покрытий на основе Zn-порошка с органич. и неорганич. связующими. Наилучшими защитными свойствами обладает спец. американское покрытие для баков с питьевой водой, известное под маркой «Сервирон». В. Левинсон

67850. Склеивание металлов. Ханкс (Materials and techniques for structural bonding with metal-to-metal adhesives. Hanks Sydney A.), Mach. Design, 1956, 28, № 26, 78—85 (англ.)

При клеевом соединении (КС) поверхностей разнородных металлов почти не наблюдается контактная коррозия и исключается возможность проникновения влаги между склеиваемыми поверхностями. Получаемое при этом сплошное соединение, благодаря применению при склеивании равномерного давления по всей поверхности, исключает конц-ию местных напряжений и делает соединение прочным и жестким. КС не подвержено явлению усталости благодаря равномерному распределению нагрузки и способности пленок большинства клеев поглощать вибрацию и толчки. КС обеспечивает сплошной контакт между поверхностями и обеспечивает герметичность. Хорошее КС металла с металлом обычно непроницаемо как для жидкостей, так и для газов. КС металлов получаются гладкими и не имеют выступов. Это улучшает аэродинамич. характеристику поверхности и ее вид. Приводятся примеры конструкций с КС, характеристика КС, а также данные по физ.-мех. и антикоррозионным свойствам различных клеев (фенолитовые эластомеры, винилфенолы, клеи на основе модифицированных эпоксисмол, полимеризующихся при комнатной т-ре и при нагреве. Г. Ва[...]

67851. Торможение процесса коррозии стали в четыреххлористом углероде. Балезин С. А., Бабич Л. В., Уч. зап. Моск. гос. пед. ин-та, 1957, 99, 67—7[...]

Изучение кинетики коррозии (К) стали в CCl_4 (I) показало, что началу развития К предшествует индукционный период, длительность которого зависит от содержания влаги в I и от характера обработки металла. Предполагая, что К Fe вызывается продуктами гидролиза I, было проведено исследование влияния добавок: 1) неорганич. в-в, способных поглощать влагу; 2) органич. в-в: ароматич. и эфирных, содержащих

полярные группы, бензола и нафталина. Исследования показали, что в присутствии осушителей образцы не подвержены К в течение длительного времени (6—8 месяцев). Бензол и нафталин не влияют на процесс К. Производные их, содержащие полярную группу, в большинстве случаев замедляют скорость К. Наиболее сильное действие на длительность индукционного периода и скорость К оказывают в-ва, содержащие карбоксильные и гидроксильные группы. Амины почти не влияют на агрессивные свойства. Предполагается, что механизм защитного действия добавок заключается в том, что органич. в-ва адсорбируются на металле своими полярными группами или полярные группы связывают молекулы воды в I и тормозят процесс гидролиза. Авторы склоняются в пользу адсорбционного механизма. Т. Фабрикант

67852. **Защита алюминиевых контейнеров с помощью замедлителей коррозии. Болоньези** (Sulla protezione dei contenitori in alluminio a mezzo di inibitori di corrosione. Bolognesi G. P.), Ann. Univ. Ferrara, 1957, Sez. 5, **1**, № 5, 47—58 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Приводятся результаты эксперим. работы по улучшению коррозионной стойкости Al-трубок, находящихся в контакте с продуктами питания. Проверка ряда замедлителей коррозии дала хорошие результаты. Электрохим. определялись значения потенциалов и силы тока, которые характеризовали наличие и степень коррозионного воздействия на Al различных замедлителей коррозии (сернистый аллил, пиперидин, бензоальдегид, бензоат натрия, салициловая к-та, мононатрийфосфат и др.). Я. Лапин

67853. **Измерение дипольных моментов некоторых замедлителей коррозии. Феллони, Тантилло** (Misura dei momenti dipolari di alcuni inibitori di corrosione. Feniltiourea, orto-meta-e para totiltiourea. Felloni Liliana, Tantillo Egle. Ann. Univ. Ferrara, 1957, Sez. 5, **1**, № 10, p. 103—114) (итал.)

Приведены результаты изучения в Ин-те химии университета в Ферраре зависимости коррозии Fe в кислой среде от тормозящего действия различных в-в, с одной стороны, а также процесса абсорбции замедлителей коррозии (ЗК) на металлич. поверхности и отрицательного катализа электродной р-ции, с другой. Дан обзор современного состояния знаний в этой области. Среди основных факторов, способствующих решению этой проблемы, авторы выделяют дипольные моменты (ДМ) отдельных ЗК. Проводилось измерение ДМ ряда ЗК в кислой среде, напр. фенилтиомочевины, *о-*, *м-* и *п-*толилтиомочевины, диоксана. Я. Лапин

67854. **О некоторых замедлителях коррозии алюминия. 2. Действие добавок таннина на коррозию алюминия в соляной кислоте. Де-Анджелис, Карункьо** (Su alcuni inibitori della corrosione dell'alluminio. 2. Azione dell'acido tannico sull'alluminio a 99% in acido cloridrico 1 N. De Angelis G., Carunchio V.), Metallurgia ital., 1957, **49**, № 11, 783—792 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Исследовано влияние добавок таннина (Т) на коррозию Al трех марок 99,0; 99,5 и 99,99%-ной чистоты — в 1 н. HCl при 25°. Дополнительные эксперименты включали определение коррозионного тока пар Fe—Al (всех трех марок), построение поляризационных кривых для Al-электродов и сопоставление графиков «потенциал — время» для электродов пары Fe—Al, подвергавшихся поляризации от внешнего источника тока в 1 н. HCl без замедлителя коррозии и с добавкой 7,08% Т. Установлено, что Т в среде 1 н. HCl при комнатной т-ре является смешанным замедлителем коррозии, оказывая торможение как на анодный, так и на катодный процессы. Коррозия Al 99,0% чистоты в 1 н. H_2SO_4 и NaCl не тормозится, а ускоряется добавками Т. В р-рах NaCl стимулирующее действие Т объясняется достигаемым понижением pH от введения этой добавки. В 1 н. NaOH Т в кол-ве 7,08% тормозит (эффективность 97,8%) коррозию за счет понижения pH до 10,97. Исследование контактного коррозионного процесса подтвердило эффективность Т как замедлителя коррозии для Al 99,0%-ной чистоты и уменьшение эффективности тормозящего действия при увеличении чистоты Al-электрода. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 32861. А. Шрейдер

67855. **Влияние элементорганических соединений на скорость растворения стали в неорганических кислотах. Балезин С. А., Игнатьева М. А.,** Уч. зап. Моск. гос. пед. ин-та, 1957, **99**, 77—86

Исследовалось влияние органич. соединений, содержащих элементы V группы периодической системы, на скорость растворения стали в H_2SO_4 и HCl (к-тах), в зависимости от конц-ии к-ты и природы замедлителя коррозии (ЗК). Изучались следующие ЗК: 1) бромистые тетрафенилсоединения элементов V группы: $(C_6H_5)_4PBr$; $(C_6H_5)_4AsBr$; $(C_6H_5)_4SbBr$; 2) фосфорсодержащие органич. соединения: $(C_6H_5)_4PCl$; $(C_6H_5)_4PJ$; $(C_6H_5)_3CH_3PJ$; 3) хлористые дифенилсоединения As и Sb: $(C_6H_5)_2AsCl_2$ и $(C_6H_5)_2SbCl_2$ и 4) трифенилсоединения, содержащие N, P, Sb и Bi: $(C_6H_5)_3N$; $(C_6H_5)_3P$; $(C_6H_5)_3As$; $(C_6H_5)_3Sb$; $(C_6H_5)_3Bi$. Установлено, что наибольшее торможение скорости растворения стали в H_2SO_4 наступает при конц-ии ЗК 0,5 *ммоль/л*. Для HCl (к-та) торможение увеличивается непрерывно с увеличением конц-ии ЗК. При повышении конц-ии H_2SO_4 эффект торможения увеличивается, тогда как в HCl (к-та) с возрастанием конц-ии к-ты этот эффект уменьшается. Тормозящий эффект для всех галоидных тетрафенилэлементов увеличивается с увеличением конц-ии к-ты как в H_2SO_4, так и в HCl. Бромистые и йодистые тетрафенилэлементы оказывают сильное тормозящее действие и при повышенных т-рах (40 и 60°). Трифенилэлементы являются более слабыми ЗК и незначительно замедляют скорость коррозии. Т. Фабрикант

67856. **Коррозия, катодная защита и практика ее применения. Хьюсок** (Corrosion, cathodic protection and common sense. Husock B.), Pipe Line News, 1958, **30**, № 1, 49—52 (англ.)

Перечисляются возможные методы защиты от коррозии подземных трубопроводов (Т). Отмечается, что одним из наиболее широко распространенных способов защиты является применение защитных покрытий. Приведены практич. примеры создания коррозионных элементов на подземных линиях. Из неорганич покрытий нашли применение бетонные, в частности на нагревательных системах. Установлено, что сталь, находящаяся в контакте с почвой, анодна по отношению к стали, находящейся в контакте с бетоном. Возникновение сквозных проржавлений в этом случае возможно уже через 6 месяцев. Другим обычным способом защиты является засыпка Т песком. Однако способ этот мало эффективен и дорог. Большую опасность для подземных Т представляют блуждающие токи, которые не всегда учитываются. Катодная защита может во многих случаях быть лучшим решением проблемы защиты от коррозии. Приводится описание нескольких случаев ее успешного применения. В. Притула

67857. **Катодная защита в Израиле. Часть 2. Спектор** (Cathodic protection in Israel. Part 2 — on sea and in the home. Spector D.), Corros. Technol., 1957, **4**, № 9, 306—309 (англ.; рез. франц., нем.)

Указывается, что рыболовный флот Израиля, полученный главным образом из Голландии, Италии и Германии, подвергался сильной коррозии, в особенности в местах заклепок и сварных швов. Так как подоб-

ные же суда в условиях Северного моря не имели подобных коррозионных разрушений, объяснение обнаруженным явлениям искали в местных условиях. Особые опасения вызывала стоянка судов в тесном порту Хайфы и возможность возникновения случайных контактов между судами. Естественные потенциалы некоторых швартованных судов были найдены равными от 0,5 до 0,72 *в* по медносульфатному электроду, а ток, протекающий между соседними судами, достигал 10 *а*. Для защиты была применена система с наложенным током и графитовыми анодами. Источником тока являлся маленький генератор, приводимый от главного вала. Два графитовых анода устанавливались на обеих сторонах корпуса, прямо над боковым килем. Кроме генератора, на корпусе устанавливалось еще один-два Mg-анода с включенным в их цепь сопротивлением на 0,6—0,7 *ом*. Сначала защитный потенциал был принят равным —0,85 *в* по медносульфатному электроду, однако затем это было признано недостаточным и применяли потенциал от —0,9 *в* до —1 *в*. Защита зоны разбрызгивания была успешной и на ней коррозия почти не проявлялась. Так как при швартовке к пирсу потенциал между двумя соседними судами достигал в некоторых случаях 170 *мв*, было предложено обеспечить катодную защиту пирсов с тем, чтобы включать в нее и швартующиеся суда. Хотя во всех других сообщениях о применении катодной защиты для судов отмечалось отсутствие уменьшающего влияния защиты на обрастание, на всех рыболовных судах Израиля отмечалось радикальное устранение обрастания при применении катодной защиты. Высказывается мнение, что главным фактором, предупреждающим обрастание, является достаточная плотность тока. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 18345. В. Притула

67858. Проблема опасного влияния катодной защиты и ее разрешение. Рингер (Cathodic protection interference problems now to solve them. Ringer Francis W.), Petrol. Engr., 1956, 28, № 10, D-53—D-54, D-56, D-58 — D-60, D-62 — D-66 (англ.)

Как известно, при катодной защите (КЗ) подземных сооружений возникает опасность влияния токов утечки на соседние сооружения. Описывается метод устранения этой опасности. В основу этого метода положены следующие положения. 1. Пренебрежение влиянием поляризации на переходное сопротивление труба — почва. 2. Для любой точки исследуемой сети зависимость между изменением напряжения и током принимается линейной. 3. Результирующий ток в какой-либо точке сети представляет собой алгебраич. сумму отдельных составляющих. Для определения степени опасности КЗ для соседних сооружений определяют константы, нужные в дальнейшем для расчетов. Для этого от временной станции подают ток на защищаемую линию и в отдельных точках сети определяют изменения потенциалов в зависимости от подаваемого тока. По прямой зависимости определяют необходимый для защиты ток. Одновременно выбирают наиболее выгодное расположение заземления. Затем при помощи приводимых ф-л определяют место, наиболее удобное для выполнения дренирующего соединения. Другие ф-лы применяются для определения сопротивления этого соединения, которое обеспечит устранение опасного влияния КЗ на соседнее сооружение. Приводятся подробные примеры полевых измерений на примерной системе с табличными данными и порядок расчета, необходимый для определения места соединения и его сопротивления, зависящего от дренируемого тока. В. Притула

67859. Контроль катодной защиты газораспределительной системы. Снедден (Checking cathodic protection in a gas distribution system. Snedden Thomas), Gas Age, 1958, 121, № 2, 11—15, 52 (англ.)

Описан способ контроля катодной защиты, применяемой одной из газовых компаний США для предохранения от коррозии газопроводов. Для контроля сконструирован спец. прибор. Приводится описание работы с этим прибором для определения изолирующих свойств соединений, схема самого прибора, конструкция контактов для присоединения к трубе. Для питания прибора, включавшего в себя усилитель, применялись различные источники тока: ступенчатый трансформатор, миниатюрный телефонный генератор и др. Применение прибора позволило увеличить производительность работ по проверке изолирующих муфт почти в 10 раз. В. Притула

67860. Сравнительные ускоренные испытания коррозионной стойкости электролитических цинковых и кадмиевых покрытий на стали. Бестек (Porównawcze badania przyśpieszone odporności korozyjnej elektrolitycznych powłok cynkowych i kadmowych na stali. Biestek Tadeusz), Prace Inst. mech., 1957 (1958), 7, № 22, 20—40 (польск.; рез. русск., англ.)

Рассмотрено коррозионное поведение Zn-покрытий (П), полученных из кислой (КВ) и цианистой (ЦВ) ванн, а также Cd-П на стали. Толщина П1 — 30 μ. Состав КВ (в *г/л*): $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 300, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 50, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 30, H_3BO_3 20; pH 2,5—4. Состав ЦВ (в *г/л*): ZnO 25, NaCN 65, NaOH 62. Состав ванны кадмирования (в *г/л*): Cd 26, NaCN 90, NaOH 55, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 1,5. Т-ра во всех случаях комнатная $D = 1,5$ *а/дм²*. Испытания в различных условиях показали, что коррозионная стойкость (КС) стали почти линейно возрастает с толщиной П; П толщиной 1—4 μ несколько менее эффективны, чем более толстые. Zn = П, полученные из ЦВ, лучше защищают сталь от коррозии, чем Zn-П такой же толщины, полученные из КВ; особенно заметно это при переменном погружении образцов в 10%-ный р-р NH_4Cl и сушке на воздухе. Разница в КС Zn-П, полученных из ЦВ и Cd-П зависит, как правило, от характера коррозионной среды. Так, при испытаниях в солевой камере, в NH_4Cl и дистил. воде при 95° Cd-П на 60—100% лучше ведут себя, чем Zn-П из ЦВ; при испытаниях же в атмосфере, содержащей SO_2 и CO_2 их КС оказалась на 30% меньше. Что касается Zn-П из КВ, то при испытании переменным погружением в 10%-ный р-р NH_4Cl их КС оказалась в 5 раз ниже, чем КС Cd-П. Наиболее пригодными для ускоренных испытаний автор считает последний метод и метод погружения в горячую дистил. воду. Оценку коррозии рекомендуется проводить по времени появления первых 3 коррозионных точек, хотя и другие критерии оценки могут в отдельных случаях оказаться полезными. В. Левинсон

67861. Ускоренное испытание деталей методом солевого распыления. Сьюкс (Accelerated salt spray testing of plated parts. Sukes George L.), Automot. Inds, 1957, 117, № 11, 54—55, 113 (англ.)

Описанный метод испытаний распространяется на анодированные Al-детали, на стальные и Al-детали, покрытые Cu-Ni-Cr, стальные детали, покрытые Zn и Cd, Zn-литые штампованные детали, покрытые Cu-Ni-Cr. Условия ускоренного испытания методом солевого распыления: т-ра солевого тумана —49°, скорость испарения 1—2 *мл* в 1 час с 80 *см²* поверхности. Состав солевого р-ра: 22,7 *л* дистил. воды, 5,5 *г* $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 0,5%-ный р-р NaCl (по весу), pH 3,2, регулируемое лед. CH_3COOH, содержание Fe $< 0,0001\%$ (мешает оценке при коррозионных испытаниях). Конец испытаний устанавливается появлением продуктов коррозии. Для стальных покрытий — появлением ржавчины, для Zn-покрытий — появлением коррозионных продуктов белого цвета, для анодированного Al-пит-

тинг. Испытание длится 24—48 час. Приведены таблицы коррозионных испытаний. Н. Барабошкина

67862 Д. **Исследование строения защитных пленок на металлах адсорбционным методом. Набоков** В. О. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1958

67863 П. **Метод обработки поверхности цинковых изделий. Ван, Даути** (Method of treating zinciferous surfaces. Van Leon, Douty Alfred) [American Chemical Paint Co.]. Пат. США 2786002, 19.03.57

Для повышения коррозионной стойкости изделий из Zn и его сплавов (Zn — Al изделия, оцинкованные горячим способом и т. д.) патентуется обработка их в водн. р-ре состава (в *г/л*): CrO_3 20—90; NaCl или NH_4Cl 4—180; комплексное соединение фтора (K_2TiF_6, Na_2SiF_6, Na_2ZrF_6, $NaBF_4$) 0,4—2; pH р-ра 1,9—2,8 (оптимально 2—2,4 и т. д.; т-ра 70—90°, время обработки 2—10 сек. В результате этой обработки поверхность изделий пассивируется и покрывается бесцветной пленкой, являющейся хорошей основой для нанесения краски, лака и т. д. Пример состава р-ра (в *г/л*) : CrO_3 45; NaCl 45; $K_2TiF_6 \cdot H_2O$ 2; pH доводится добавками NaOH до 2,5. М. Мельникова

67864 П. **Метод защиты металлов от коррозии** (Procédé de protection anticorrosion des métaux) [Denis Dimitri Petrocokino]. Франц. пат. 1133049, 20.03.57

Патентуется способ защиты металлов от коррозии путем одновременного применения покрытий и катодной защиты, отличающийся рядом дополнительных преимуществ, основанных: 1) на точном определении соотношения потенциала металла; плотность с учетом рассматриваемой окружающей среды; 2) на совместном применении нескольких гомог. или гетерог. покрытий в определенном порядке и 3) на рациональном выборе покрытий с учетом их собственной хим. роли и их поведения в дальнейшем в созданном защитном покрытии. Я. Матлис

67865 П. **Электролитический метод очистки котлов. Данкан** (Electrolytic method of cleaning containers. Duncan Ira J.) [Detrex Corp.]. Пат. США 2778791, 22.01.57

При очистке луженых котлов с алитированными стальными обручами от окалины кипящим щел. р-ром происходит частичное разрушение окисной пленки Sn на поверхности котла. Этот процесс можно затормозить, вводя в щел. р-р хроматы и силикаты щел. металлов. Для предотвращения растворения Al поверхность котла делается анодом, причем потенциал должен быть больше разности потенциалов гальванопары Sn-Al. Патентуется анодная очистка котлов в кипящем р-ре состава (в вес.%): фосфат или полифосфат 3—15; хромат 3—8; силикат 6—45; карбонат щел. металла 15—50; D_a 0,1—0,5 *а/дм²*, разность потенциалов 1—8 *в*. Н. Барабошкина

67866 П. **Катодная защита. Джоргенсен** (Cathodic protection assembly. Jorgensen Roy C.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2779729, 29.01.57

Предложение о катодной защите стальных конструкций при помощи Mg-анодов. Mg-анод полусферич. конструкции устанавливается на защищаемой поверхности с изоляцией от последней при помощи резиновой пластины. Укрепление анода на поверхности производится при помощи 2 болтов, пропускаемых через отверстия в аноде и закрепляемых гайкой. Между гайкой и анодом устанавливается шайба из электроизолирующего материала, через которую проходит тонкая проволока, имеющая омич. сопротивление, достаточное для требуемого уменьшения тока в системе. Уменьшение защитного тока позволяет удлинить эксплуатационный срок анода. В. Притула

67867 П. **Замедлители коррозии. Готшалл, Питерс** (Corrosion inhibiting composition. Gottshall Ralph I., Peters John G.) [Gulf Oil Corp.]. Пат. США 2786033, 19.03.57

Для уменьшения коррозии водопроводящих систем рекомендуется применение смеси, содержащей 0,225% соли щел. металла диизоамилортофосфорной к-ты, 0,125% этилендиаминтетрауксусной к-ты или ее соли и низший спирт, растворимый в H_2O. Весовое отношение компонентов смеси 4 : 1 — 24 : 1. М. Мельникова

См. также: Ионизация Fe и Cd в кислых р-рах 66971. Анодное поведение латуни 66974. Пассивные пленки 66976. Импеданс Fe-электрода 66977. Коррозия под напряжением 66984. Поведение металлов под тонкими слоями электролитов 66985.

См. также раздел *Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия* **и рефераты:** Пластмассы 69142, 69309. Коррозия варочных котлов 69378, 69404. Горячее цинкование 67764. Гальванические покрытия 68081—68116, 68136—68142

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

67868. **Комплексонометрическое определение кальция и магния в воде. Рафольс-Ровира** (Determinación complexométrica de calcio y magnesio en aguas. Rafols Rovira José Maria), Inform. quím. analit., 1958, **12**, № 2, 46—48 (исп.)

67869. **Сухие реактивы для определения в воде нитритов и нитратов. Ван-Бенеден** (Réactifs en poudre pour la recherche et le dosage des nitrites et des nitrates. Van Beneden Georges), Bull. Centre Belge étude et docum. eaux, 1957, № 38, 250—253 (франц.)

В основу определения положена р-ция Грисса. Состав реактива для определения NO_2^-: 4 *г* сульфаниловой к-ты, 2 *г* α-нафталамина, 25 *г* лимонной к-ты, растертой в порошок, 100 *г* $BaSO_4$, высушенного при 100°. Три первых реактива смешиваются, каждый отдельно, с небольшими порциями $BaSO_4$, затем все подготовленные смеси растираются в ступке с оставшимся $BaSO_4$. Порошок хранят в темной склянке. Для анализа $\sim$0,50 *г* порошка (отмеренного по объему) всыпают в пробку, прибавляют 10 *мл* исследуемой воды, взбалтывают, оставляют стоять 20 мин. и колориметрируют. Окраска устойчива до 24 час. Для более точных определений полученный р-р центрифугируют в течение 5 мин. (4000 об/мин.) и осветленную жидкость исследуют в спектрофометре. Если конц-ия нитритов $>$ 0,05 *мг/л*, воду разбавляют. Эту же методику применяют для определения NO_3^-, восстанавливая их до NO_2^- цинком. Состав реактива (в *г*): $BaSO_4$ 100, лимонной к-ты 75, сульфата марганца 10, цинковой пыли 2, сульфаниловой к-ты 4, α-нафтиламина (приготовление аналогично описанному выше). 2. Методика определения та же, что описана для нитритов. В результате определения получают сумму NO_2^- и NO_3^-, выраженную в *мг/л* нитритного N. NO_3^- находят по разности. Н. Ваксберг

67870. **Автоматический прибор для определения остаточного кремнесодержания воды. Скрейс** (An automatic meter for the determination of residual silica in water. Scrase H. F. J.), Chemistry and Industry, 1956, № 35, 919—920 (англ.)

Для контроля работы анионитных фильтров предложен автоматич. прибор, регистрирующий кремнесо-

держание воды. Действие прибора основано на измерении интенсивности окраски восстановленного кремнемолибдатного комплекса. В качестве восстановителя используется 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота. Приведено описание прибора и его отдельных элементов. Импульс фототока с фотоэлемента непосредственно передается на регистрирующий прибор. Время прохождения порции воды через прибор ~ 20 мин. Шкала градуирована на интервал конц-ий SiO_2 0,0—2 *мг/л*.
О. Мартынова

67871. Простой метод определения сероводорода. Мартин (Simple hydrogen sulphide determination. Martin George), Water and Sewage Works, 1956, 103, 15 June, 330 (англ.)

Метод основан на взаимодействии H_2S с пропитанной ацетатом свинца фильтровальной бумагой. Определение проводят в приборе, состоящим из колбы Бунзена, через боковой тубус которой пропущена трубка, доходящая до дна колбы. Горло колбы закрыто тиглем Гуча, прижимающим свинцовую бумажку В колбу помещают пробу (~ 100 *мл*) СВ и через нее просасывают в течение 2 мин. воздух. Окраску бумаги сравнивают с серией стандартов, полученных аналогичным путем из р-ров H_2S известной конц-ии. Стандартный метод определения H_2S в СВ дает неверные результаты, когда в СВ содержатся другие, потребляющие J_2, примеси.
О. Мартынова

67872. Определение перманганатной окисляемости воды, содержащей хлориды. Фукабори, Хосокава, Нагаиси (Fukabori, Hosokawa, Nagaisbi), Нихон эйсэйтаку дзасси, Japan. J. Hyg., 1956, 10, № 3, 193—194 (японск.)

67873. Непрерывное определение фторидов в воде. Мейер, Беллак (Continuous recording of fluoride in water. Maier Franz J., Bellack Ervin), Amer. J. Public Health, 1957, 47, № 10, 1296—1304 (англ.)

Описаны сконструированные авторами аппараты для автоматич. определения конц-ии F^- в водопроводной воде. Действие одного из аппаратов основано на отгонке F^- и определении электропроводности конденсата, второго — на колориметрич. определении F^- с эриохромциркониевым реактивом. Приведены 7 рисунков и схем.
М. Губарь

67874. Определение фторидов в питьевой воде. Модификации метода Вилларта и Хортона. Бауман (De bepaling van fluoriden in leidingwater. Modificatie van de methode van Willart en Horton. Bouman J.), Chem. weekbl., 1955, 51, № 3, 33—34 (гол.)

67875. Определение CO_2 в паре и конденсате. Брук (Determination of CO_2 in steam and condensate. Brooke Maxey), Petrol. Engr, 1956, 28, № 3, C22 (англ.)

Содержание CO_2 в водяном паре часто превышает его растворимость в конденсате пара, вследствие чего результаты определения получаются сильно заниженными. Рекомендуется исследуемый пар конденсировать в холодильнике, конец которого опущен в 0,1 н. р-р NaOH (100 *мл*), находящийся в мерной колбе, емк. 1 *л*. Конденсат собирают до тех пор, пока общий объем не достигнет 1 *л*. 100 *мл* полученного р-ра оттитровывает 0,1 н. H_2SO_4 в присутствии фенолфталеина, добавляют 5 капель смешанного индикатора (0,2 *г* метилкрасного и 1 *г* бромкрезолзеленого растворяют в 500 *мл* изопропилового спирта) и продолжают титрование до появления красного окрашивания. Аналогичным путем оттитровывают 10 *мл* исходного р-ра NaOH. Расход H_2SO_4 на титрование конденсата и р-ра NaOH (в присутствии смешанного индикатора) должен быть одинаковым. Расчет конц-ии CO_2 (c *мг/л*) проводят по ф-ле: $c = 48{,}8\,(p_1 - p_2)$, где p_1 и p_2 — расход H_2SO_4 на титрование в присутствии фенолфталеина р-ра NaOH и конденсата, соответственно.
О. Мартынова

67876. Определение содержания масла в котловой и питательной воде. Улеман (Ölmengenmessungen im Kessel- und Kesselspeisewasser. Uhlemann Kurt), Schiffbautechnik, 1957, 7, № 4, 218—22 (нем.)

Применяемые весовые методы определения масла весьма трудоемки и не отвечают требованиям оперативного контроля. Предложенный метод основан на измерении (с помощью фотометра Пульфриха) флуоресценции бензола, которым проводилась экстракция масла из воды. Метод позволяет проводить измерения в области конц-ий 0,001 –20 *мг* масла в 1 *мл* бензола. На одно определение затрачивается ~ 15 мин. Фотометр Пульфриха должен иметь дополнительные приспособления (набор кювет, ртутную лампу и др.). Дано описание методики проведения замеров. При построении калибровочных кривых необходимо использовать те марки масел, которые применяются на данном предприятии. Метод пригоден для определения только минер. масел (органич. масла не флуоресцируют). При конц-иях масла > 0,5 *мг/л* точность метода ±5%, при уменьшении конц-ии точность понижается.
Н. Субботина

67877. Соотношение между относительной стойкостью и БПК. Мортимер, Меррей (The relationship between methylene blue «relative stability» and B. O. D. Mortimer J. G., Murray K. A.), S. Afric. Industr. Chemist, 1956, 10, № 10, 246—248 (англ.)

Параллельные определения $БПК_5$ и относительной стойкости, проведенные в 1304 пробах воды, показали отсутствие какого-либо постоянного соотношения. Оценка качества воды по каждому из них может дать иногда прямо противоположные результаты.
Н. Ваксберг

67878. Влияние сброса сточных вод на санитарное состояние водотоков Литовской ССР и мероприятия по их оздоровлению. Жилинас П., Силманас С., Масловскис М. (Nuleidžiamųjų vandenų įtakа sanitariniam Lietuvos TSR vandens baseinų stoviui ir priemonės jiems sanuoti. Žilinas P., Silmanas S., Maslovskis M.), Gamta ir jos apsauga. Vilnius, 1958, 116—128 (лит.)

67879. О выпуске сточных вод в прибрежных районах Германской Демократической Республики. Рой, Рюбенберг (Beitrag zur Frage der Abwässereinflüsse im Künstengebiet der Deutschen Demokratischen Republik. Roy H., Rübenberg L.), Z. Fischerei, 1957, 6, № 1—7, 259—272 (нем.)

Приведен ряд примеров, свидетельствующих о загрязнении рек и прибрежной полосы моря вследствие неудовлетворительной очистки СВ на предприятиях сахарной пром-сти, а также в городах и курортных поселках. Описаны факты аварийной гибели рыбы в результате выпуска неочищ. СВ, плохого санитарного состояния пляжей и другие отрицательные последствия существующего положения.
М. Губарь

67880. Случай сильного загрязнения реки промышленными сточными водами. Едличка (O jednom případu hrubého znečištění toku průmyslovými odpadními vodami. Jedlička Václav), Českosl. hyg. 1956, 1, № 6, 306—309 (чешск.)

В результате сброса СВ металлургич. з-да в реку конц-ия Pb достигает 11—16 *мг/л*, конц-ия As 137—180 *мг/л*.
С. Яворовская

67881. Определение самоочищающей способности водотоков. Льюк, Уайли, Скотт, Висневский (Determination of stream purification capacity. Lueck B. F., Wiley A. J., Scott Ralph H., Wisniewski T. F.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 9, 1054—1065 (англ.)

По данным наблюдений, выполненных в Висконсине (США), ориентировочно вычислены следующие показатели производительности водотоков по окислению органич. примесей: 1) снижение полного БПК, которое составляет 4—40 *кг/сутки* на 1 *м³/сек* расхода стока на протяжения 1 *км* (в зарегулированных реках до 400 *кг/сутки*); 2) допустимую нагрузку по $БПК_5$ (из расчета снижения конц-ии O_2 в воде на 1 *мг/л*), которая увеличивается от 21 до 32 *кг/сутки* на 1 *м³/сек* расхода стока по мере снижения т-ры воды соответственно с 24 до 11°; 3) константа скорости потребления O_2, изменение которой свидетельствовало об ускорении до 5 раз окислительных процессов в зонах максим. дефицита O_2. М. Губарь

67882. **Исследование загрязнения устья реки путем одномоментного отбора проб в период между приливом и отливом. Капловский** (Estuarine pollution investigation employing «same-slack» technique. Kaplovsky A. Joel), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 9, 1042—1053 (англ.)

При изучении процессов самоочищения в устье р. Делавэр на протяжении ~ 56 *км* отбор проб производился 2 методами: 1) по поперечному сечению в 7 фиксированных створах, в нескольких пунктах каждого створа по горизонтали и вертикали: 2) на всем участке в течение 2 час. между приливом и отливом, в каждом створе по 1 пробе на поверхности по фарватеру реки (этот выбор пунктов обосновывался предварительными наблюдениями, показавшими хорошее перемешивание и равномерность состава воды на поверхности и глубине). Установлено, что 2-й метод, являясь значительно менее трудоемким, более правильно отражает изменения конц-ии растворенного O_2, БПК, pH, Cl^-, коли-индекса. Полученные аналитич. данные оказались близкими к наблюдаемым обычно в водотоках, не подверженных влиянию прилива и отлива. Это свидетельствует о целесообразности применения 2-го метода, обеспечивающего адекватность условий отбора проб в устье. М. Губарь

67883. **Характеристика водотока, образуемого сточными водами нефтеперерабатывающего завода и станции очистки бытовых сточных вод. Лудзак, Инграм, Эттингер** (Characteristics of a stream composed of oil refinery and activated sludge effluents. Ludzack F. J., Ingram Wm. Marcus, Ettinger M. B.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 10, 1177—1189 (англ.)

Исследовано состояние водотока, расход воды в котором в сухую погоду слагается преимущественно из бытовых СВ, очищенных на станции аэрирования (0,3—0,5 *м³/сек*) и СВ нефтеперерабатывающего з-да (0,1—0,2 *м³/сек*). Установлено, что нефть быстро осаждается из воды: в летний период на протяжении 1,6 *км*, т. е. за ~ 4 часа движения воды, конц-ия в ней нефти уменьшается на ~ 80%, в зимний период — соответственно на ~ 40%. Анаэробный распад нефти в илах незначителен. Отложения нефтеносного ила, смываемые во время паводка, резко ухудшают условия самоочищения, увеличивая в воде конц-ию нефти, грубодисперсных примесей и БПК. М. Губарь

67884. **Необходимость изменения законодательства по вопросам загрязнения рек. Кемпф** (Les textes relatifs à la pollution des rivières vont être modifiés. Kempf René), Eau, 1958, **45**, № 4, 73—78 (франц.)

67885. **Влияние на водные организмы выпуска нагретой воды из систем охлаждения. Ван-Влит** (Effect of heated condenser discharge water upon aquatic life. Van Vliet Richard) Paper Amer. Soc. Mech. Engrs, 1957, № PWP-4, 10 pp., ill. (англ.)

Проведены биологич. исследования на р. Делавэр, где вследствие выпуска нагретой воды с электростанций т-ра в летнее время повышается на 9—14° на участке > 500 *м*, что сопровождается уменьшением конц-ии растворенного O_2 на ~ 8% от исходного, соответствующей 45—84% насыщения. По предварительным данным не отмечается значительного вредного действия этих условий на организмы планктона, беспозвоночных и рыб. Ниже выпуска нагретой воды наблюдается увеличение диатомовых водорослей, некоторых видов рыб и червей. М. Губарь

67886. **Успехи в использовании грунтовых вод. Вегенштейн** (Fortschritte in der Grundwassernutzung. Wegenstein M.), Schweiz. Z. Hydrol., 1957, **19**, № 1, 191—200 (нем.)

Приведены примеры использования вод для целей питьевого водоснабжения; высказаны соображения о его рациональном устройстве. М. Лапшин

67887. **Воды из скважин в Западной Бенгалии как источник кальция. Рой, Митра** (Tube-well water of West Bengal as a source of calcium. Roy J. K., Mitra S. N.), J. Indian Chem. Soc., Industr. and News Ed., 1957, **20**, № 1, 40—41 (англ.)

По данным 2000 анализов установлено, что в 83,4% исследованных скважин вода является жесткой или весьма жесткой (4,2—30 *мг-экв/л*). По мнению авторов, использование такой воды для питья частично удовлетворяет потребность организма в Ca, что является существенным, поскольку в Индии наблюдается недостаток Ca в пище. М. Губарь

67888. **Содержание йода в питьевых водах г. Варна и его окрестностей. Великов, Керемидчиева** (Йодного съдържание на питейните води от гр. Варна и близката му околност. Великов Б., Керемидчиева М.), Тр. Висш. ин-т народно стопанство Варна, 1957, кн. 1, 137—144 (болг.; рез. русск., нем.)

Приведены данные о конц-ии J в 10 источниках питьевого водоснабжения г. Варны, которая составляет 2,01—36,7 *γ/л*. Л. Матвеева

67889. **Значение и методы бактериологического анализа питьевой воды. Ван-Бенеден** (Pourquoi et comment contrôler la pureté des eaux de consommation. Van Beneden Georges), Bull. mens. Centre belge étude et docum. eaux, 1958, № 86, 46—52 (франц.)

67890. **Замечание о санитарно-гигиеническом значении нитритов в питьевой воде. Сноу** (Observations on the nitrite test. Snow E. A., Jr), J. New England Water Works Assoc., 1957, **71**, № 3, 165—172 (англ.)

Определению NO_2^- по методу Грисса мешают NCl_3, Cl_2, ClO_2, O_3, а также Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}, Pb^{2+} и ряд других катионов. Из 135 проб воды различных источников, в которых содержались NO_2^-, коли-бактерии обнаружены в 66, т. е. в < 50% проб. В присутствии Fe NO_3^- в водн. р-рах очень быстро восстанавливается до NO_2^-. Эти данные свидетельствуют об очень малом санитарно-гигиенич. значении определения NO_2^-, особенно в водах из скважин. М. Губарь

67891. **Улучшенная методика пробного коагулирования воды. Коэн** (Improved jar test procedure. Cohen Jesse M.), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, № 11, Part 1, 1425—1431 (англ.)

При проведении опытов по пробному коагулированию воды в лабор. условиях для колич. оценки кинетики процесса обычно применяют измерение остаточных конц-ий Fe или Al, в пробах, отбираемых одновременно, через определенные интервалы времени из нескольких (обычно 6) сосудов, в которых осуществляется коагулирование. Для этой цели предложено пробоотборное устройство, позволяющее производить одновременный отбор проб в спец. склянки объемом 60 *мл* под вакуумом. Колич. оценку эффекта коагуляции рекомендуется производить по показателю мутности воды, используя для ее определения спектро-

фотометр или фотометр. Показано, что при использовании указанной методики отбора и анализа проб получаются хорошо воспроизводимые результаты. Ошибка при измерении мутности в пробах, отбиравшихся одновременно из нескольких сосудов с интервалом в 1 мин., составила 8,6%. Н. Субботина

67892. Об изменениях жесткости, pH и мутности при коагулировании воды в присутствии извести Синьорини, Ровай (Osservazioni sul comportamento della durezza, del pH e della torbidita', di alcune acque sottoposte a trattamento con $Ca(OH)_2$, flocculazione e filtrazione rapida. Signorini L. F., Rovai G.), Igiene mod., 1957, **50**, № 3-4, 268—282 (итал.; рез. англ., нем., франц., эсперанто)

Изучалось изменение качества воды при коагулировании $Al_2(SO_4)_3$ в присутствии $Ca(OH)_2$ с последующим фильтрованием на скорых фильтрах. Отмечено значительное снижение мутности воды, влияние на величину pH дозы коагулятора, влияние на изменение жесткости ряда факторов, таких как жесткость исходной воды, относительная доля карбонатной жесткости, pH. Н. Субботина

67893. Верхняя промывка скорых фильтров, используемых для осветления воды. Егоршин П. И., Сб. статей по энергетике. М., Металлургиздат, 1957, 261—270

На водопроводной станции г. Горького с 1950 г. применяется верхняя промывка фильтров. Опыт наладки и эксплуатации показал, что угол наклона насадок к горизонту целесообразно иметь равным 24°, скорость воды в выходном сечении насадки 20—30 *м/сек*, число оборотов для вращающейся системы 5—6 в 1 мин. (при давлении воды в подводящем трубопроводе 2—2,5 *ати*). Наблюдения за качеством фильтрующей загрузки показали, что верхняя промывка обеспечила хорошее состояние песка во все периоды года; продолжительность рабочего цикла в среднем увеличилась на 28—30%; физ. и бактериологич. показатели качества воды улучшились (напр., прозрачность повысилась на 12—28%), расход промывочной воды сократился в 2 раза. Наиболее выгодным оказался следующий режим промывки: на 3 мин. включается только верхняя промывка с интенсивностью 1,27 *л/сек м²*, затем на 1 мин верхняя и нижняя с общей интенсивность 7,29 *л/сек м²*, последние 3 мин. только нижняя промывка с интенсивностью 11,8 *л/сек м²*. Н. Субботина

67894. Озонирование как метод обесцвечивания и улучшения вкусовых качеств природных вод. Кульский Л. А., Шевченко М. А., Смирнов П. И., Укр. хим. ж., 1957, 23, № 5, 689—694

Приведены результаты опытов по озонированию воды р. Днепра и других рек, содержащей гуминовые в-ва и обладающей привкусами и запахами микробиологич. происхождения. Опыты выполнены на лабор. и укрупненной установках. Для исследования применялась вода с запахами, полученными от актиномицетов (Variabilis, Cretaceus, Coelicolor) и плесневых грибов, и вода р. Днепра. Для устранения запахов через воду (100 *мл*) продувалась озоно-воздушная смесь (конц-ия O_3 4 *мг/л*) со скоростью 0,88—1,88 *л/мин* в течение 10—30 мин. При этом достигалось снижение интенсивности запаха с 5 до 1 балла. Увеличение времени озонирования и скорости продувания повышает эффект обработки воды. Изменение pH от 3 до 9 не влияет на результаты. Для удаления цветности вода р. Днепра (цветность 130°) смешивалась в эжекторе с озонированным воздухом (конц-ия O_3 8—10 *г/м³*) и поступала в барботажную колонку (высота 2,8 *м*). Расход воды составлял 0,06 *л/мин;* интенсивность подачи озонированного воздуха 1—1,5 *л/мин.* При дозах O_3 3—18 *мг/л* воды цветность снижалась до 92—20°. Использование O_3 достигало 90%. Увеличение времени контакта воды с O_3 повышает процент его использования. Т-ра оказывает малое влияние. А. Смирнов

67895. Подготовка воды и очистка сточных вод с использованием Акселейтора. Висфельд (Aufbereitung von Wasser und Abwasser nach dem Accelator-Verfahren. Wisfeld W.), Vom Wasser, 1956, Bd. 23. Weinheim, 1957, 148—156 (нем.)

Акселейтор (А) представляет собой резервуар цилиндрич. формы, в центральной части которого соответствующими перегородками образована колоколообразная водоворотная камера (ВК), заканчивающаяся вверху цилиндрич. частью. Создание перемешивающих завихрений в ВК обеспечивается спец. насосом-мешалкой, укрепленной на вертикальной оси. Обрабатываемая вода подводится в центральную часть ВК и отводится водосборным кольцевым желобом в верхней части резервуара. Постоянное перемешивание воды с вводимыми в нижний отсек ВК (зона основного смешения) реагентами и создание встречных токов, обусловливают быстрый процесс хлопьеобразования. Часть воды насосом непрерывно отводится в верхний отсек ВК (зона вторичного смешения), откуда она, проходя циркуляционные перегородки поступает в периферийную часть резервуара (зона отделения). Вода, обогащенная шламом, через кольцевую щель в нижней части зоны отделения возвращается в основную зону смешения ВК, а осветленная вода отводится из А через водосборный желоб. В периферийной части резервуара образован небольшой отсек — камера отстаивания (кольцевая щель в этом месте прерывается), откуда оседающий шлам непрерывно отводится. А используется для обезжелезнения, обезмарганцевания, умягчения; осветления воды и оправдывает себя при обработке СВ. Достигается снижение конц-ии грубодисперсных примесей до <10 *мг/л*. Аналогично устроен Аэроакселейтор, предназначенный для биохим. очистки СВ. Перемешивание активного ила с СВ обеспечивается спец. мешалкой, к которой подводятся СВ и воздух. Расход на 1 *м³* бытовых СВ (БПК$_5$ 200 *мг/л*) 4 *м³*. При периоде аэрирования СВ 2—3 часа достигается снижение БПК$_5$ на 90%. П. Кандаас

67896. Пуск в работу Н-катионитных установок. Шмидт (Das Anfahren von Wasserstoff-Entkarbonisierungs-Ansagen. Schmidt J.), Mitt. Verein. Grosskesselbesitzer, 1957, № 47, 117—122 (нем.)

Перед вводом в эксплуатацию Н-катионитных фильтров необходимо проводить тщательную отмывку катионита от свободной к-ты и пылевидных частиц, а затем его регенерировать. Рекомендуется соблюдать следующие условия: конц-ия р-ра H_2SO_4 1,5° Bé, время пропускания р-ра 10—20 мин., скорость при отмывке водой 15—20 *м/час.* При использовании H_2SO_4 применение противоточного способа (подача регенерирующего р-ра снизу вверх) исключается ввиду опасности загипсовывания катионита. Расчетное кол-во к-ты на регенерацию должно уточняться в процессе эксплуатации. Рекомендуется производить отмывку сначала исходной, а затем умягченной водой; конец рабочего цикла фильтра устанавливается по качеству фильтрата, допустимому в условиях данного предприятия. Фильтры для совместного Н — Na-катионирования рекомендуется применять при обработке вод, в которых карбонатная жесткость составляет 30—70% от общей, используя в этих случаях слабокислотные катиониты. При совместном Н — Na-катионировании эффект обработки воды находится в тесной связи с режимом регенерации фильтра. Приведены ф-лы для подсчета кол-в к-ты и NaCl. Указаны неполадки, возникающие при неправильном их дозировании. Н. Субботина

67897. **Схема последовательного H — Na-катионирования — метод получения химически очищенной воды со сниженной щелочностью. Лапотышкина Н. П.**, Теплоэнергетика, 1957, № 7, 43—46

Рассмотрены особенности схемы последовательного H — Na-катионирования, работающей со сниженным расходом к-ты на регенерацию H-катионитных фильтров. Изложены данные испытаний промышленных H-катионитных фильтров, проведенных применительно к условиям данной схемы на водах различного качества (изменение качества фильтрата, рабочая обменная емкость сульфоугля). Предложены различные варианты схемы (с буферным фильтром, с разветвленной головной частью, схема для вод с повышенным солесодержанием) в зависимости от качества исходной воды и требований, предъявляемых к фильтрату.

Н. Субботина

67898. **Подготовка воды ионированием. Хесс, Маух** (Die Wasseraufbereitung mit Hilfe von Ionenaustauschern in den PTT-Betrieben. Hess W., Mauch H.), Techn. Mitt. PTT, 1957, **35**, № 4, 148—154 (нем.; рез. франц.)

Приведены общие сведения об ионитах, методах ионирования воды и аппаратуре, применяемой на установках малой производительности, а также сравнительная стоимость обессоливания 1 *м*³ воды методами дистилляции, электроосмоса и ионирования.

Н. Субботина

67899. **Противоточная регенерация ионитных фильтров. Каски, Хардинг** (Counterflow regeneration of deionizers. Caskey Paul H., Harding T. P.), Nat. Engr, 1957, **61**, № 9, 37—39 (англ.)

Качество фильтрата H-катионитных фильтров зависит от состава исходной воды и принятого режима регенерации. При прямоточном способе регенерации (фильтрование воды и пропуск регенерирующего р-ра в направлении сверху вниз) нижние слои катионита регенерируются неполностью, так как на них поступает р-р меньшей конц-ии и уже обогащенный ионами Ca^{2+}, Mg^{2+} и Na^{+}. При противоточной регенерации (фильтрование воды сверху вниз, пропуск регенерирующего р-ра снизу вверх) на нижние слои катионита поступает свежий р-р, и они регенерируются полнее. Опыты авторов подтвердили вышесказанное. Установлено, что для получения наилучшего эффекта регенерации при пропускании к-ты снизу вверх необходимо предотвращать расширение загрузки. При прочих равных условиях остаточная конц-ия катионов в фильтрате при противоточной регенерации снижалась в ~3—4 раза по сравнению с прямоточной регенерацией. По принципу противоточной регенерации успешно работают H-катионитные фильтры обессоливающей установки электростанции в Омахе (США). Наряду с улучшением качества обессоленной воды (снижение электропроводности с 10 до 5 *мком*⁻¹) за счет существенного сокращения уд. расходов к-ты на регенерацию (со 176 до 119 *кг/м*³) снизились и эксплуатационные расходы.

Н. Субботина

67900. **Принципиальные схемы химического обессоливания воды в области их применения. Прохоров Ф. Г.**, Теплоэнергетика, 1957, № 10, 3—9

Для прямоточных котлов любых давлений ионитное обессоливание добавочной воды является целесообразным при использовании исходной воды с суммарной конц-ией SO_4^{2-}, Cl^- и NO_3^- 3—4 *мг-экв/л*. Возможно применение следующих технологич. схем обессоливания воды: 1) H-катионирование (1-я ступень), OH-анионирование (анионит слабоосновной), H-катионирование (2-я ступень), удаление CO_2, OH-анионирование (анионит сильноосновной, регенерация едким натром), H-катионирование (3-я ступень), OH-анионирование (анионит сильноосновной, регенерация аммиаком); 2) H-катионирование (1-я ступень), удаление CO_2, OH-анионирование, H-катионирование (2-я ступень), OH-анионирование, H-катионирование (3-я ступень), OH-анионирование; на всех ступенях анионит сильноосновной, условия регенерации те же, что в схеме 1. Обработке по схемам 1 и 2 должна предшествовать очистка воды от грубодисперсных и колл. примесей. В зависимости от состава органич. примесей помимо коагуляции может потребоваться хлорирование воды или обработка ее активным углем. Не исключается предварительное известкование воды, особенно при расширении действующих электростанций, где уже имеются предочистки с известкованием. Схемы 1 и 2 базируются на применении ионитовых материалов, выпускаемых в настоящее время (сульфоуголь, катионит КУ-2, аниониты АН-2Ф, ЭДЭ-10П). Помимо создания новых марок ионитов вышеуказанные схемы могут быть несколько видоизменены (напр., замена фильтров 3-й ступени фильтрами смешанного действия и др.). Для обессоливания отдельных составляющих питательной воды прямоточных котлов (конденсат турбин, дистиллят испарителей и др.) возможно применение следующих технологич. схем: 1) H-катионирование, OH-анионирование (регенерация аммиаком); 2) OH-анионирование, H-катионирование (карбоксил-катионит); 3) совместное H—OH-ионирование в фильтрах смешанного действия. В схеме 1) кремнекислота не удаляется. Обессоливание производственных конденсатов следует производить в случаях, когда затраты по их очистке меньше, чем затраты по подготовке добавочной воды надлежащего качества. Для барабанных котлов обессоливание добавочной воды может осуществляться по схемам, не содержащим катионитных и анионитных фильтров 3-й ступени. При суммарной конц-ии SO_4^{2-}, Cl^- и NO_3^- в исходной воде <1,5 *мг экв/л* обессоливание добавочной воды барабанных котлов давлением 100—140 *ати* может осуществляться по упрощенным схемам; 1) H-катионирование, удаление CO_2, OH-анионирование, 2) H-катионирование (1-я ступень), H-катионирование (2-я ступень), удаление CO_2, OH-анионирование. Рабочие схемы обессоливающих установок могут строиться по блочному способу или по способу параллельного включения однотипных аппаратов. Отмечаются преимущества блочного способа (удобство автоматизации, увеличение надежности эксплуатации и др.).

Н. Субботина

67901. **Исследование препаратов, применяемых для обезжелезнения и стабилизации воды. Велгартицкий** (Fermago a Decarbolith. Velhartický J.), Voda, 1956, **35**, № 11, 368—369 (чешск.)

Описаны состав, свойства и эффект работы препаратов. Препарат Fermago содержит 45% MgO и 40% SiO_2. Размер зерен 2—10 *мм*. Препарат Decarbolith (получается при обжиге доломита при 500—700°) содержит 70,8% $CaCO_3$ и 26,1% MgO. Размер зерен: 0,5—3 *мм*, 3—6 *мм* и 6—10 *мм*. Опыты очистки колодезной воды показали только небольшое снижение CO_2 ⩽25%. Железо удаляется более полно.

С. Яворовская

67902. **Современное состояние подготовки воды для питания паровых котлов и для целей охлаждения. Штах** (Der derzeitige Stand der Speisewasser- und Kühlwasseraufbereitung unter besonderer Berücksichtigung der Ionenaustauschverfahren. Stach Hans), Montan-Rundschau, 1955, 3, № 2, 21—26 (нем.)

67903. **Водоподготовка конденсационных электростанций высокого давления с полным удалением углекислоты. Сутоцкий Г. П.**, Теплоэнергетика, 1957, № 9, 48—50

Подготовка питательной воды для испарителей по схеме Na-катионирования связана с поступлением в

водо-паровой тракт электростанции свободной CO_2, вызывающей коррозию оборудования. Изучение процесса термич. распада $NaHCO_3$ (при 100° и начальной конц-ии 1—2 *мг/л*) показало, что основное кол-во CO_2 (~66%) удаляется уже при двукратном упаривании р-ра. Применительно к условиям работы двухступенчатых испарительных установок это означает, что ~80% всей CO_2, поступающей в тракт станции, будет идти с паром из второй ступени испарителя. Для предотвращения попадания CO_2 в тракт станции предлагается пар 2-й ступени испарителя направлять в спец. деаэратор, выполняющий одновременно роль дренажного бака. Из этого деаэратора вода поступает в основные деаэраторы станции. Если на питание 1-й ступени испарителя подавать продувочную воду котлов и концентрат из 2-й ступени испарителя, то пар из 1-й ступени испарителя будет содержать весьма незначительные кол-ва CO_2, а потому после конденсации сможет быть направлен в основной поток турбинного конденсата. Описанная схема позволяет расширить границы применения конденсатно-дистиллятного режима с использованием для питания испарителей воды, очищенной по наиболее простой схеме: осветление, двухступенчатое Na-катионирование.

Н. Субботина

67904. **Эффективная обработка питательной воды. Бичер** (Effective feedwater treatment. Beecher J. S.), South. Power and Ind., 1957, **75**, № 6, 62—63 (англ.)

Отмечается важность правильного конструктивного оформления вводов в барабан котла питательной воды и р-ров реагентов. Сульфит натрия и щел. реагенты, необходимые для предупреждения коррозии, рекомендуется вводить в питательный тракт; фосфаты, нитраты и силикаты натрия — непосредственно в барабан котла. Все указанные реагенты рекомендуется дозировать непрерывно. Отмечаются преимущества непрерывной продувки котлов по сравнению с периодической.

Н. Субботина

67905. **Новые пути в водоподготовке. Вагнер** (Neue Wege in der Wasseraufbereitung. Wagner Arno), Ind.-Anz., 1957, 79, № 68, 1013—1015 (нем.)

В ряде широко применяемых новых способов водоподготовки (фосфатирование питательной воды котлов, фосфатирование и хлорирование охлаждающей воды, обескислороживание гидразином) необходимо обеспечить точное дозирование р-ров реагентов. Рекомендуется использовать дозаторы пропорционального дозирования, подключаемые к напорным трубопроводам со специально установленными дроссельными шайбами. Из камеры дозатора р-р реагента вытесняется водой, поступающей из основного трубопровода по ответвлению, имеющемуся перед шайбой. Выходящий из дозатора р-р поступает через измеритель расхода в основной трубопровод за шайбой. Для предотвращения перемешивания р-ра с водой в камере дозатора может быть установлена эластичная перегородка. Дано описание конструкций некоторых шайбовых дозаторов и схем их включения.

Н. Субботина

67906. **Подготовка воды для питания паровых котлов путем известкования, магнезиального обескремнивания и доумягчения на катионитных фильтрах. Радигуа** (L'épuration d'eau d'alimentation de chaudières par la chaux et la magnésie à chaud et l'adoucissement sur échangeurs d'ions. Radigois J.-C.), Chaleur et ind., 1957, **38**, № 388, 297—302 (франц.)

Подготовка воды для питания котлов давл. 32 *ати* осуществляется по схеме: подогрев воды до 80—105°, введение $Ca(OH)_2$ и MgO, отстаивание в напорном вертикальном отстойнике, осветление на мраморных фильтрах, доумягчение на Na-катионитных фильтрах, введение Na_3PO_4. При дозе $Ca(OH)_2$ 150 *мг/л* (10—20 *мг/л* MgO) конц-ия SiO_2 снижается с 6—8 *мг/л* в исходной воде до 2—2,5 *мг/л* в фильтрате Na-катионитных фильтров.

В. Клячко

67907. **Опыт эксплуатации Na-катионитной установки. Варон, Аплбаум** (Experiences of Richfield Oil Corp. with zeolite treatment. Varon B. E., Applebaum S. B.), Nat. Engr, 1957, **61**, № 7, 24—29 (англ.)

На одном из нефтеперегонных з-дов добавочная вода котлов давл. 42 *ати* (добавок 56%) обрабатывается по методу горячего известкования (установка работает с 1944 г.), добавочная вода котлов давл. 49 *ати* (добавок 60%), кроме того, доумягчается на Na-катионитных фильтрах (введены в работу в 1954 г.). Исходная вода имеет жесткость 1,34 *мг-экв/л*, щелочность 3,12 *мг-экв/л*, SiO_2 20 *мг/л*. При горячем известковании применяют доломитизированную известь для снижения кремнесодержания и добавляют гипс для снижения щелочности воды. Внутрикотловая обработка воды ведется гексаметафосфатом натрия, сульфитом и нитратом натрия, а также аминами. В период в 1944 г. по 1951 г. на котлах давл. 42 *ати* имели место аварии из-за неналаженности водн. режима и некоторых дефектов в конструкции котла. В 1951 г. режим обработки воды этих котлов был упорядочен (в котловой воде снижен избыток PO_4^{3-} до 15 *мг/л*, конц-ия SiO_2 повышена до 35 *мг/л*, конц-ия NaOH составляет 15% от общего солесодержания, которое поддерживается ~1700 *мг/л*) и котлы стали работать надежно. Период между кислотными промывками котлов увеличили с 18 до 24 месяцев. Отложения из турбин, состоящие в основном из карбоната натрия, удаляют через 60—90 дней при промывках влажным паром. На установке горячего известкования с последующим катионированием остаточная жесткость воды существенно меньше (0,02 против 0,12—0,14 *мг-экв/л*), в результате чего достигается экономия фосфатов, уменьшается конц-ия взвешенных в-в в котловой воде (5 против 50 *мг/л*), а также обеспечивается получение меньшей щелочности за счет увеличения дозы гипса без опасений увеличить жесткость окончательно обработанной воды.

Н. Субботина

67908. **Подготовка воды, используемой на различных стадиях производства на предприятии S.I.C.A. Буржо** (La préparation de l'eau aux différents stades de fabrication à la S. I. C. A. Bourgeot J.), Papier, carton et cellulose, 1956, **5**, № 3, 99—101, 104—108 (франц.; рез. англ., исп.)

Описаны процессы и конструкция установок для подготовки воды, используемой в произ-ве целлюлозы (известкование с сухим дозированием; производительность 1320 *м³/час*) и для питания паровых котлов (катионитные и анионитные фильтры, фосфатирование, термич. дегазация; характеристика питательной воды: сопротивление 150 000 *ом/см*, солесодержание <3 *мг/л*, $pH > 8{,}5$, конц-ия $SiO_2 < 0{,}4$ *мг/л*, конц-ия $O_2 < 0{,}02$ *мг/л*). Приведены расходные коэф. Начало см. РЖХим, 1958, 40071.

М. Лапшин

67909. **Важность ведения технических журналов на станциях очистки бытовых сточных вод. Брайли** (Importance of sewage treatment plant records. Briley Ralph W.), Sewage and Industr. Wastes, 1958, **30**, № 3, 314—315 (англ.)

67910. **Контроль и очистка сточных вод. Бордо** (Abwasserkontrolle. Abwasserreinigung. Bordo J. A.), Chem. Ind., 1955, 7, № 8, 453—456 (нем.)

67911. **Струи воды с повышенной концентрацией активного ила во вторичных отстойниках станций биохимической очистки сточных вод. Галамек** (Hustotní proudění v dosazovací nadrži biologické čistírny. Halámek F.), Voda, 1956, **35**, № 12, 390—392 (чешск.)

Указаны причины возникновения струйности воды. При проектировании вторичных отстойников рекомендуется принимать глубину 3,0—3,6 *м* в зависимости от конц-ии активного ила. Описаны устройства для более быстрого оседания и уплотнения активного ила. С. Яворовская

67912. Песколовки. Эрбен (Lapač písku. Erben V.), Voda, 1956, 35, № 12, 404—406 (чешск.)

Описаны существующие типы песколовок (П) и указаны области их применения. Наиболее эффективна спиральная П Эрбена, позволяющая улавливать песок с диам. частиц 0,2 *мм* при скорости потока воды 1,2 *м/сек*. Вода подается в П тангенциально; выходное отверстие расположено выше входного. Потеря напора в П Эрбена последней конструкции 5 *мм* при скорости потока воды 1 *м/сек*. Приведены сравнительные данные о пропускной способности различных П: наиболее низкая у П Дорра (30 *м³/час*), наиболее высокая, у П. Эрбена (300 *м³/час*). С. Яворовская

67913. **Улучшение осветления сточных вод путем флотации растворенным воздухом. Фиск, Мерниц** (Improved waste water clarification by dissolved-air flotation unit. Fiske C. E., Mernitz Paul), Public works, 1955, 86, № 4, 102—104 (англ.)

67914. **Синтетические детергенты и их влияние на процессы водоподготовки и очистки сточных вод. Келюс** (Syntetyczne detergenty i ich wpływ na oczyszczanie wody i ścieków. Kelus Jadwiga), Gaz, woda, techn. sanit., 1956, 30, № 11, 402—404 (польск.)

Обзор. Библ. 14 назв. С. Я.

67915. **Выяснение причин неудовлетворительной работы станции очистки сточных вод санатория. Виноградская, Триозон** (Etude des causes du mauvais fonctionnement d'une station d'épuration des eaux usées. Winogradsky Hélène, Triozon F.), Ann. Inst. Pasteur, 1956, 90, № 4, 388—401 (франц.; рез. англ.)

Станция оборудована аэротенком с поверхностным аэрированием. СВ, прошедшие обработку, характеризуются высоким БПК, высокой конц-ией аммонийного азота и отсутствием нитритов и нитратов. В результате обследования установлено, что неудовлетворительная очистка СВ вызвана недостаточным поступлением воздуха в аэротенк. Предполагавшееся подавление окислительных процессов содержащимися в СВ дезинфицирующими в-вами, антибиотиками и детергентами не подтвердилось. Н. Ваксберг

67916. **Использование промышленных сточных вод в сельском хозяйстве. Цункер** (Die landwirtschaftliche Yervertung von gewerblichen und industriellen Abwässern. Zunker Ferdinand), Wasserwirtsch.-Wassertechn., 1957, 7, № 1, 20—25 (нем.)

Для использования в с.-х. пригодны СВ пищевой, текстильной и целлюлозно-бумажной пром-сти. Дана характеристика СВ и указаны методы их предварительной обработки. В. Генкин

67917. **Вопросы подземного сброса сточных вод калиевой промышленности. Дёйбель** (Zur Frage der unterirdischen Abwässerversenkung in der Kali-Industrie. Deubel F., Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin Kl. Math. und allgem. Naturwiss., 1954, № 3, 23 s., 1 Karte) (нем.)

67918. **Количество, состав и способы удаления сточных вод, ооразующихся при переработке калиевых солей. Кединг** (Überblick über die Kalisalzverarbeitung. Die Menge und Zusammensetzung der verschiedenen Abwässer und deren Beseitigung. Kaeding Joachim), Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 1954, 4, № 12, 433—436 (нем.)

67919. **Обесфеноливание сточных вод в странах Восточной Европы. Турский Ю. И., Семенов С. С., Соколов А. Д., Слободчиков Б. Д.,** Газ. пром-сть, 1958, № 2, 54—56

67920. **Снижение БПК сточных вод бумажных фабрик методом химического осаждения. Френд** (The reduction of B.O.D. by chemical precipitation. Friend William), Tappi, 1957, 40, № 6, A220—A222 (англ.)

Приведены результаты лабор. опытов по обработке СВ известью (I) и сульфатом алюминия (II) с целью снижения конц-ии крахмала и протеина, являющихся основными компонентами, обусловливающими БПК СВ. Показано, что, начиная с дозы 360 *мг/л* I (при доведении pH до нейтрального добавкой II), наблюдается прямолинейная зависимость снижения БПК от дозы I (каждая доза I в 120 *мг/л* снижает величину БПК на 9% от исходной). Для снижения БПК на 65% потребна доза 1200 *мг/л* I. Метод признан экономически непригодным. М. Лапшин

67921. **Современные исследования и достижения в области очистки сточных вод бумажной промышленности. Гем** (New and basic research approaches to liquid effluent treatment. Gehm Harry W.), Paper Trade J., 1958, 142, № 16, 40—44, 46 (англ.)

Обзор. М. Л.

67922. **Утилизация и очистка сточных вод сульфитцеллюлозного производства. Ганчарчик** (Utylizacja i oczyszczanie ścieków fabryk celulozy siarczynowej. Gańezarczyk Jerzy), Przegl. papiern., 1955, 11, № 7, 201—204, 213—217 (польск.)

67923. **Исследование сточных вод пивоваренных заводов. Поспишил** (Poznatky o pivovarsých odpadních vodách. Pospíšil V.), Kvasný průmysl., 1955, 1, № 6, 124—126 (чешск.; рез. русск., нем.)

67924 К. Химический анализ производственных сточных вод. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И., М., Госхимиздат, 1958, 187 стр., илл. 6 р. 40 к.

67925 Д. Исследование возможности использования метода дистилляции для дезактивации морской воды в корабельных условиях. Дементьев Б. Г. Автореф. дисс. канд. техн. н., Высш. воен-морск. инж. уч-ще им. Ф. Э. Дзержинского, Л., 1957

67926 П. Разъемные дренажные колпачки для фильтров. Раулефс (Mehrteilige zusammensteckbare Düse für Wasserfilter. Raulefs Otto). Пат. ФРГ 962065, 18.04.57

Существующие конструкции разъемных дренажных колпачков предусматривают соединение корпуса колпачка с патрубком путем склеивания. Такое соединение является слишком жестким, колпачки легко ломаются. Предлагается соединять указанные детали, пользуясь прокладкой из эластичного материала напр., резины. Н. Субботина

67927 П. Аппарат для очистки жидкости. Миллер (Liquid conditioning apparatus. Miller Omer E.). Пат. США 2751347, 19.06.56

Предлагается конструкция ионитного фильтра, отличающаяся от обычной выполнением арматуры и коммуникацией трубопроводов. Линии ввода и вывода воды из фильтра объединены общей магистралью, к которой присоединены трубопроводы от бака регенерирующего р-ра и сброс в дренаж. В общую магистраль встроены клапаны для пропуска воды в соответствующем направлении при проведении различных операций по обслуживанию фильтра, а также труба Вентури, обеспечивающая разряжение и подсос регенерирующего р-ра. Фильтрование воды производится в направлении сверху вниз, подача регенерирующего р-ра снизу вверх. Н. Субботина

67928 П. Способ взрыхления загрузки катионитных фильтров, используемых в схемах с горячим извест-

кованием. Ходан, Вудс (Means and method for backwashing the zeolite in a hot lime hot zeolite water softening system. Hodan Theodore J., Woods William M.) [Allis-Chalmers Manufacturing Co.]. Пат. США 2748077, 29.05.56

В схемах с горячим известкованием обрабатываемая вода из осветлителя поступает на осветлительные фильтры, а затем насосом прокачивается через катионитные фильтры. Взрыхление катионитных фильтров производится осветленной водой со сбросом промывочной воды обратно в осветлитель. Предлагается при взрыхлении фильтров использовать принцип рециркуляции и лишь периодически сбрасывать промывочную воду в осветлитель. Для осуществления этого мероприятия необходимо соединить сбросную линию к осветлителю, со всасом насоса и установить несколько задвижек. Н. Субботина

67929 П. Аэратор. Юлиан (Aerator device. Hjulian Julius A.), [Crane Co.]. Пат. США, 2744738, 8.05.56

Устройство для смешения воздуха или других газов с жидкостями располагается на конце трубы, входящем в камеру аэрирования, и состоит из дросселирующей части (плоская пластина, конусообразная или цилиндрич. поверхность с отверстиями) и направляющих элементов в виде вставленных в цилиндр листов волнистого железа. Н. Субботина

См. также: Геология и ресурсы природных вод 67226. Защита трубопроводов 67845. Обесфеноливание СВ 68679. Автоматизация водоочистки 67765

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

67930. Техника безопасности в химической промышленности. Ланем (Safety in the chemical industry. Lanham G. G.), Chemistry and Industry, 1958, № 13, 373—376. Discuss., 376—377 (англ.)

Обзор мероприятий, ведущих к снижению несчастных случаев при строительстве хим. з-дов. Наряду с использованием защитных приспособлений, спецодежды, ограждений и т. д. рекомендуется создавать модели отдельных узлов оборудования в 1/25 натуральной величины в период проектирования и предусматривать выполнение монтажных работ в наиболее безопасных условиях. В. Сиьковский

67931. О некоторых общих чертах в действии промышленных ядов. Лазарев Н. В., Гигиена труда и проф. заболевания, 1957, № 6, 23—27

Обращено внимание на однотипность нарушений жизнедеятельности организма при хронич. воздействии различных ядов. Для выяснения соотношения между повреждениями систем организма и его приспособительной р-цией рекомендуется в эксперименте различными методами выявлять ранние и специфич. изменения, наступающие при действии на животных малых доз различных ядов. Т. Бржевская

67932. Изучение заболеваемости работающих в химических производствах. Воловик Э. М. В сб.: Материалы по вопр. гигиены труда и клиники проф. болезней. Горький, 1957, 233—243

Изучалась заболеваемость (З) рабочих цеха полихлорвиниловых смол и винилитовой смолы (I), произ-ва капролактама (II), цеха разделения ароматич. углеводородов (III) и цеха получения тройного сплава (IV) за период 1949—1954 гг. Наиболее высокий уровень З отмечен в I и II, а в 1954 г.— в III. З мужчин выше З женщин (кроме III). При санитарном обследовании в I обнаружено загрязнение воздуха хлористым винилом, пылью полихлорвиниловой смолы, высокая т-ра на рабочих местах. Структура З в I (в %): грипп и катары верхних дыхательных путей 29, профессиональные ангионеврозы 9,4, профессиональные болезни органов дыхания 4,9, болезни нервной системы 7,2, кожи 5,1, ангина 4,7. В III воздух загрязнен олефинами, отмечена низкая т-ра воздуха зимой и высокая летом. Структура З в III (в %): грипп 27,6, болезни нервной системы 9,7 ангина 8,2, ангионеврозы 7, болезни органов дыхания 5,7. В IV в воздухе обнаружены пары металлич. Pb, Cl. Рабочие имеют тяжелую нагрузку. Ведущими заболеваниями являются болезни нервной системы, миозит, желудочно-кишечные заболевания, болезни кожи и производственные травмы. Во II (в %): грипп и катары верхних дыхательных путей составляют 27,7, болезни кожи 10,7, органов пищеварения 10,3, органов дыхания 8,4, ангина 7,9, болезни нервной системы 5,7. Многократная З в II растет из года в год в связи с тем, что в этот цех как наиболее благоприятный с точки зрения гигиены труда трудоустраивается значительное число лиц с профессиональными заболеваниями. Отмечены недостатки медико-санитарного обслуживания; неукомплектованность цеховыми терапевтами, недостаточное внимание к вопросам правильного трудоустройства профессиональных больных. Т. Бржевская

67933. Токсикология радиоактивных элементов. Фабр (Toxicologie des radioelements. Fabre Rene), Folia med., 1957, 40, № 12, 1025—1048 (франц.; рез. итал., англ.)

Описаны случаи профессиональных заболеваний при работе с естественными радиоактивными элементами, их этиология и терапия. Рассмотрены условия накопления искусств. радиоактивных элементов (более подробно Sr^{90}) в костях, костном мозгу и скорости выделения их из организма. Приведены допустимые уровни радиоактивности воздуха и воды. Предложены и описаны технич. приемы извлечения и выделения радиоактивных элементов с помощью ионообменных смол, электрофореза и других методов. Л. Еловская

67394. Перчаточная кабина для работ с радиоактивным материалом. Дрейхеллер, Грауль (Glovebox für Arbeiten mit radioaktivem Material. Dreiheller H., Graul E. H.), Atompraxis, 1958, 4, № 2, 52—53 (нем.; рез. англ., исп.)

Описана конструкция кабины для работ с радиоактивными изотопами, которая предотвращает попадание в организм работающих радиоактивных в-в и защищает от β-излучения. Стенки кабины изготовлены из прозрачной пластмассы, фронтальные — из органич. стекла, дно — из нержавеющей стали. В крышу вделана надстройка для длинномерных предметов (напр., бюреток). В приточном и вытяжном воздуховодах установлены фильтры. Вентилятор обеспечивает в кабине небольшое разряжение. Приведены чертежи и фотографии. К. Никонова

67935. Правила работы с перекисью водорода. Рыжаков Н. И., Текстильн. пром-сть, 1958, № 3, 68—69

H_2O_2 (I) оказывает вредное действие на организм человека. Рассматриваются меры предосторожности, соблюдение которых необходимо при работе с I. Описаны способы транспортировки, хранения и подготовки сосудов для хранения I. Имеются типовые проекты складов для хранения пергидроля емк. 100, 50 и 25 $м^3$, выполненные для районов с миним. зимней т-рой —20°, —30° и —40°. Описаны устройство и эксплуатация складов (приемка, хранение и отпуск.). И. Лекае

67936. Поражение глаз известью. Глезеров С. Я. В сб.: Материалы по вопр. гигиены труда и клиники проф. болезней. Горький, 1957, 221—232

При поражении глаз известью (I) для удаления пылеобразных ее частиц рекомендуется после промывания глаз сильной струей воды (из шприца с тонкой иглой) орошение глазных оболочек слабыми р-рами к-т, что дает хорошие результаты не только в течение первых 5—10 мин., но и в течение первых, а иногда и вторых суток. Целесообразно многократное закапывание в глаза масла (оливкового, персикового), рыбьего жира, жидкого вазелина с последующим стиранием его вместе с частицами I. Т. Бржевская

67937. **Санитарно-гигиеническая оценка промышленных выбросов свинцово-цинкового комбината. Пахотина Н. С.**, Гигиена и санитария, 1958, № 4, 3—6 (рез. англ.)

67938. **Предупреждение профессиональных отравлений кадмием и его соединениями. Воробьева Р. С.**, Цветн. металлы, 1958, № 2, 60—62

В экспериментах на животных установлено, что длительное воздействие окиси и других соединений Cd в конц-иях выше предельно допустимых вызывает ухудшение обоняния, потерю аппетита, уменьшение веса, явления воспаления слизистых оболочек верхних дыхательных путей, заболевания печени и желудочно-кишечного тракта, нарушения функции ЦНС и др. В качестве профилактики отравлений Cd рекомендуется: механизация производственных процессов (измельчения, просеивания, дозировки, транспортировки, розлива кадмиевых сплавов в изложницы и др.), рационализация производственных процессов (напр., разделение процесса плавки и возгонки Cd), устройство отсосов и укрытий в местах пылеобразования, ношение противогазов с дополнительными противодымными фильтрами, проведение предварительных и периодич. медицинских осмотров (1 раз в год), организация при здравпунктах ингаляториев и пр. Т. Бржевская

67939. **Изменения в волосах в 17 случаях отравления таллием. Виды** (Zmiany we włosach w 17 przypadkach zatrucia talem. Widy Władysław), Polski tygod. lekar., 1957, 12, № 46, 1761—1765 (польск.; рез. русск., англ.)

В результате микроскопич. исследования установлено, что в корнях 95% изученных волос головы при отравлении Tl образуются черные непрозрачные веретенообразные отложения (О) (возможно меланин) длиной до 1 *мм*, шириной до 0,15 *мм*. В волосах лобка, конечностей, грудной клетки и других О встречались реже. Интенсивность и величина О до известной степени зависят от тяжести отравления. О образуются раньше, чем волосы перестают расти. Наличие в одном волосе двух отложений, расположенных на некотором расстоянии друг от друга, свидетельствует о двукратном отравлении Tl. Рекомендуется использовать описанное явление для ранней диагностики профессионального отравления Tl и в целях судебной медицины. Библ. 12 назв. Т. Бржевская

67940. **Картина крови при интоксикации органическими соединениями ртути. Троицкий С. А.** В сб.: Материалы по вопр. гигиены труда и клиники проф. болезней. Горький, 1957, 95—107

Установлено сходство между клинич. картиной крови 57 мужчин (возраст 25—45 лет, стаж работы 8 месяцев — 8 лет), у которых обнаружены явления хронич. интоксикации (И) органич. соединениями Hg, с картиной крови при И металлич. Hg: содержание гемоглобина и эритроцитов в норме, тенденция к лейкоцитозу за счет значительного увеличения кол-ва широкоплазменных лимфоцитов, макро- и пролимфоцитов (до 15%), ретикулярных лимфоцитов. Среди нейтрофилов — сдвиг влево, токсич. зернистость, пикноз, фрагментация ядер, вакуолизация цитоплазмы. Обнаружены ретикулярные, плазматич. и эндотелиальные клетки. При более выраженной U (средняя и тяжелая формы) приблизительно в 50% случаев содержание Hb $< 70\%$, эритроцитов < 4 млн. Высказано мнение, что указанные изменения являются следствием поражения печени, так как во многих случаях отмечено ухудшение показателя пробы Квика, нарушение пигментного обмена (содержание непрямого билирубина 0,7—0,8—1,0 *мг*%). Т. Бржевская

67941. **Обследование состояния здоровья работающих с нитроглицерином и гликолем на трех шведских заводах взрывчатых веществ. Форшман, Масрелис, Юханссон, Сунделль, Виландер, Бустрем** (Untersuchungen des Gesundheitszustandes von Nitroarbeitern bei brei schwedischen Sprengstoffabriken. Forssman Sven, Mesreliez Nils, Johansson G., Sundell G., Wilander O., Boström G.), Arch. Gewerbepathol. und Gewerbehyg., 1958, 16, № 2, 157—177 (нем.)

При обследовании 276 работающих с нитроглицерином (I) и нитрогликолем (II) выявлены жалобы на утомляемость, головную боль, одышку, рвоту, боли в груди, повышенную чувствительность к алкоголю. Установлено, что больше жалоб предъявляют рабочие, имеющие больший контакт с I и II. При объективном обследовании (морфология крови, пульс, кровяное давление, ЭКГ) каких-либо отклонений в состоянии здоровья, связанных с воздействием I и II, за исключением одного случая, не обнаружено. Тенденции к повышению заболеваемости в группе рабочих, имеющих больший контакт с I и II по сравнению с рабочими, подвергающимися меньшему воздействию, также не выявлено. Содержание I и II в воздухе рабочих помещений, как правило, < 5 *мг/м³*. Рекомендовано: оборудование рациональной системы вентиляции, систематич. контроль воздушной среды (содержание паров I и II не должно превышать 2—5 *мг/м³*), предохранение кожи от контакта с I и II, периодич. медосмотры один раз в год и пр. Противопоказания к приему на работу с I и II, ревматизм, гипертония, выраженные изменения ЭКГ, язва желудка и др. При появлении у работающих с I и II изменений ЭКГ, сердечной недостаточности, язвы желудка показан временный или постоянный перевод на другую работу. К. Никонова

67942. **Определение следов ацетилена в воздухе. Ильинская А. А., Соловьева И. Г.**, Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 7, 312—315

Ацетилен (I) адсорбировался при низкой т-ре на силикагеле или активном глиноземе (размер зерен 1—2 *мм*), затем выделялся в медленном токе азота и протягивался через аммиачный р-р солей закиси меди. Полученная окраска сравнивалась со стандартной шкалой. Длительность анализа воздуха $^1/_2$—1 час, точность метода $92{,}0 \pm 6{,}0\%$. Приводится ф-ла для расчета содержания I в воздухе и схема установки для определения I в воздухе. Т. Бржевская

67943. **Гигиеническая характеристика производства хлористого винила. Филатова В. С., Балахонова Л. И., Гронсберг Е. Ш.** Гигиена труда и проф. заболевания, 1958, № 1, 6—9

При получении хлористого винила (I) путем омыления дихлорэтана (II) каустиком в спирт. среде в воздухе рабочих помещений обнаружен II (0,02—0,69 *мг/л*), метанол (0,04—0,54 *мг/л*), I (0,04—1,1 *мг/л*) Наиболее высокие конц-ии I и II отмечены в отделении ректификации. При медицинском обследовании рабочих в ряде случаев выявлен хронич. ангионевроз (чаще всего у лаборантов, отбирающих каждый час пробы готового продукта из сборника ректификата). Разработан комплекс оздоровительных мероприятий, направленных на устранение неплотностей в аппаратуре и коммуникациях, изоляцию отдельных произ-

водственных участков, усовершенствование метода отбора проб, улучшение работы вентиляционных установок. Разработан проект реконструкции вентиляции в произ-ве I. Т. Бржевская

67944. Патология у работающих на производстве смазочных масел на нефтеочистительном заводе. Грациани, Марсико, Росси, Кастеллино (Patologia degli addetti alla produzione dei lubrificanti in una raffineria di petrolio. Graziani G., Marsico F., Rossi L., Castellino N.), Folia med., 1957, 40, № 11, 919—943 (итал.; рез. франц., англ.)

Описаны условия труда в ряде отделений произ-ва смазочных масел. На основании данных клинич., лабор. и рентгенологич. исследований сердечно-сосудистой системы, пищеварительного аппарата и др., а также заболеваемости 147 работающих сделан вывод, что условия труда в указанном произ-ве не представляют опасности. Библ. 17 назв. Н. Соловьева

67945. Материалы к гигиеническому нормированию предельно допустимого содержания паров бензина в атмосферном воздухе. Измеров Н. Ф., Гигиена и санитария, 1958, № 2, 8—15 (рез. англ.)

При анализе атмосферного воздуха с подветренной стороны около з-да, потребляющего бензин марки «Галоша» (БГ), обнаружен БГ на расстоянии 150—200 *м* от источника выброса в конц-ии 10—12 *мг/м*^{3}, а также его запах. При хронич. отравлении 12 крыс [ежедневно по 6 час. в течение 5 месяцев, при конц-ии 106,5 *мг/м*^{3} (1-я серия) и 21,8 *мг/м*^{3} (2-я серия)] в 1-й серии у животных отмечено растормаживание дифференцировки, удлинение латентного периода условных рефлексов, появление уравнительной, парадоксальной и наркотич. фаз, причем эти изменения носили обратимый характер. Во 2-й серии никаких изменений в условнорефлекторной деятельности животных не наблюдалось. На людях установлен порог обонятельного ощущения для БГ 10 *мг/м*^{3}, максимально неощутимая конц-ия 8 *мг/м*^{3}. Повышение световой чувствительности глаза наступало при конц-ии 217 *мг/м*^{3} в течение 5 мин. Лимитирующим показателем для установления предельно допустимой конц-ии БГ рекомендуется считать порог запаха. В качестве максим. разовой предельно допустимой конц-ии в атмосфере для БГ, бензинов марки Б-70 и А-72 предлагается 5 *мг/м*^{3}. Библ. 14 назв. Т. Бржевская

67946. О токсикологии веществ, применяемых в Швейцарии для борьбы с вредителями. Борбей (Ueber die Toxikologie der in der Schweiz gebrauchten Schädlingsbekämpfungsmittel. Borbely F.), Mitt. Geb. Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1957, 48, № 6, 383—395 (нем.)

Установлено, что из 543 продажных препаратов пестицидов (П) ~ 70 могут оказывать неблагоприятное действие на организм человека. Описана клинич. картина острых отравлений П: 1) в-вами растительного происхождения (пиретрум, никотин, стрихнин и др.), 2) хлорорганич. в-вами (ДДТ, гексахлорбензол, стробан и др.), 3) производными эфиров фосфорной к-ты (паратион, тетраэтилпирофосфат и др.), 4) другими П (соединения Hg, As, Cu, HCN, NH_3 и др.). Приведены истории болезни при отравлении людей стрихнином и паратионом. По степени токсичности П разделены на 6 классов с указанием летальной дозы для каждого класса. Отмечено, что некоторые П могут вызывать хронич. отравления. Подчеркнута необходимость ознакомления врачей с клиникой и терапией отравлений П, постоянного контроля за состоянием здоровья лиц, имеющих контакт с П. К. Никонова

67947. Характеристика токсических свойств циклогексаноноксима. Ломонова Г. В., Преображенская А. А. В сб.: Материалы по вопр. гигиены труда и клиники проф. болезней. Горький, 1957, 251—258

При однократном ингаляционном воздействии $C_6H_{10}NOH$ (I) одного из промежуточных продуктов произ-ва капролактама, (конц-ии 0,1—0,14 *мг/л*) через 3—4 часа у животных (51 белая крыса и 11 кроликов) наблюдалась слабость, боковое положение. После прекращения затравки — быстрое восстановление первоначального состояния. При хронич. затравках I (по 2—6 час. ежедневно в течение 45—75 дней) указанные изменения наблюдались только в течение первых 5—7 затравок. Отмечено падение веса, иногда задержка прироста веса. В крови (после 10—30 затравок) — кратковременный ретикулоцитоз (до 40—90%). Гистологически обнаружена пролиферация глии в головном мозгу, гипертрофия и гиперплазия печеночных клеток, скопление бурого пигмента в печени и селезенке. При конц-ии I 0,15 *мг/л* (2 часа) у крыс отмечено удлинение латентного периода условных рефлексов, в 1-м случае — растормаживание дифференцировки. При остром отравлении кроликов кровь имела коричневый цвет. При ежедневном введении I крысам в течение 25 суток (1 *г/кг*) отмечено падение веса на 10—17%; в крови — снижение содержания Hb и эритроцитов, ретикулоцитоз. Высказано мнение, что I разрушает эритроциты, вызывает дегенерацию в ядрах нейтрофилов. При нанесении на кожу I не вызвал изменений. Предлагается ориентировочная предельно допустимая конц-ия I 0,01—0,05 *мг/л*. Т. Бржевская

67948. Электронно-микроскопическое обнаружение следов этилированного бензина в саже, образующейся при пожарах. Шпехт, Катте (Elektronenmikroskopischer Nachweis von Bleibenzin-Spuren in Brandruß. Specht W., Katte W.), VFDB-Zeitschrift, 1957, 6, № 4, 160—162 (нем.)

Описан электронно-микроскопич. метод, позволяющий дифференцировать сажу этилированного бензина (ЭБ) от сажи, образующейся при горении других в-в, в том числе и содержащих металлич. Pb. В пробах сажи ЭБ при увеличении в 8000—24 000 раз наряду с индиферентными аморфными частицами сажи находят шарообразные кристаллы окиси свинца (I) и кубич. кристаллы бромида свинца (II). В саже, образующейся при участии в процессе горения металлич. Pb, содержится только I. II растворим в теплой воде, I — в 10%-ном р-ре HNO_3. Соотношение II и I ≈ 1 : 10. Получено представление о размерах и весе указанных кристаллов. К. Никонова

67949. Вопросы гигиены труда при комплексном энергохимическом использовании древесины (Опытно-промышленная установка на заводе «Вахтан»). Петько Л. И. В сб.: Материалы по вопр. гигиены труда и клиники проф. болезней. Горький, 1957, 29—36

В воздухе рабочих помещений при работе комплексной энергохимич. установки определены (в *мг/л*): CO 0,008—0,11 (последняя конц-ия у топки котла при его форсировке), фенолы и формальдегид ниже предельно допустимой конц-ии, пары уксусной к-ты 0,01—0,1, суммарное загрязнение воздуха органич. соединениями достигало 0,081 (у дверцы сушильной камеры). В воздухе сушильного отделения обнаружена мелкодисперсная пыль уксуснокислого кальция (0,001—0,009 *мг/л*). Метеорологич. условия соответствова и санитарным нормам (за исключением площадок обслуживания аппаратуры, где т-ра воздуха выше нормы на 5—9°). При проектировании комплексных энергохим. установок рекомендуется: планировку помещений производить с учетом поточности технологич. процесса и изоляции отдельных производственных участков при использовании аэрации;

доработать конструкцию канала между сушильной камерой и швельшахтой; разработать принудительный отбор газов из швельшахты, теплоизоляцию стенок сушильной камеры; изменить способ замера смолы в смолоотделителе и др. В целом на установке значительно уменьшена физ. нагрузка рабочих, снижены конц-ии CO и т-ра воздуха. Т. Бржевская

67950. **Исследования вредного действия органических перекисей на глаза. Кюхле** (Untersuchungen über die augenschädigende Wirkung organischer Peroxyde. Küchle H. J.), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitsschutz, 1958, 8, № 2, 25—31 (нем.)

В эксперименте на 80 кроликах установлено, что органич. перекиси (ОП) (исследовано 15 ОП) оказывают на глаз различное действие: одни ОП безвредны, другие вызывают гибель глаза. Предполагают, что в основе действия ОП лежит разрушение ферментной системы дегидразы. Промывание глаз через 30 и 60 сек. после введения ОП водопроводной водой, 2%-ным р-ром соды, 10%-ным р-ром таннина, 0,5%-ным р-ром сернистого цинка в эксперименте оказалось мало эффективным, введение масляных р-ров усугубляло тяжесть поражений. Описан случай тяжелого поражения глаз в результате взрыва смеси, содержащей 89% H_2O_2, H_2SO_4, CH_3OH, пинакон. Подчеркивают необходимость ношения защитных очков при работе с ОП. В случае попадания ОП в глаз рекомендуют немедленное (начатое в течение 1-й мин.) промывание 2%-ным р-ром соды или 10%-ным р-ром цебиона. К. Никонова

67951. **Материалы сравнительного анализа клиники и терапии производственных химических травм и термических ожогов. Соринсон Н. С.,** Гигиена труда и проф. заболевания, 1957, № 6, 36—42

На основании 1127 историй болезни описана клинич. картина ожогов различными хим. в-вами (конц. к-тами, щелочами, солями металлов, фосфором и др.) и при термич. ожогах. Приводятся схемы лечения. Библ. 9 назв. Т. Бржевская

67952. **Некоторые показатели загрязнения атмосферного воздуха в городах Литовской ССР. Жилинас П.** (Lietuvos TSR miestų atmosferinio oro užteršimo rodikliai. Zilinas P.), Gamta ir jos apsauga. Vilnius, 1958, 129—137 (лит.)

67953. **Борьба с загрязнением воздуха. Стормонт** (Air pollution control. Stormont Dave), Oil and Gas J., 1958, 56, № 7, 87—102 (англ.)

Сообщаются результаты обследования состояния проблемы предотвращения загрязнения атмосферы (ЗА) на нефтеперерабатывающих з-дах. Данные систематизированы по разделам: 1) затраты на борьбу с ЗА, 2) организация борьбы с ЗА на предприятиях; 3) исследования в области ЗА; 4) законодательная практика и тенденции по предотвращению ЗА. Ю. Скорецкий

67954. **О распределении по размерам частиц пыли и дыма в воздухе индустриального города. Федоров М. М.,** Докл. АН СССР, 1958, 118, № 4, 691—693

В 1951—1952 гг. исследовалась запыленность и задымленность воздуха в г. Запорожье при помощи счетчика числа частиц Оуэнса для оседающей пыли. Пробы воздуха забирались цилиндром диам. 12 *см* и высотой 15 *см* и взвешенные в воздухе частицы оседали в закрытом цилиндре в течение 3 час. на покровные стекла; подсчет числа осевших частиц производится под микроскопом при увеличении 1200. Частицы делились по размерам на 4 группы: < 5 μ, 5—10 μ, 10—20 μ и > 20 μ и число их подсчитывалось в каждой группе. Пробы отбирались в новой части города, в 3 *км* от основного источника индустриального загрязнения атмосферы, на высоте в 3, 13 и 26 *м* над уровнем земли. Установлено, что и для гетерог. аэрозолей в нижних слоях атмосферы имеет место логарифмически-нормальный характер распределения частиц по размерам. Приведен метод анализа закономерности распределения частиц и графики логарифмически- нормального их распределения. Ю. Скорецкий

67955. **Количественное полярографическое определение на твердых электродах вредных веществ в воздухе промышленных предприятий. Коган И. Б.** В сб.: Вопр. гигиены труда и профзаболеваний в горнорудн., хим. и машиностроит. пром-сти. Киев, Госмедиздат, УССР, 1958, 145—153

Разработаны методы колич. определения малых конц-ий Cu, Zn, Cd и Mn в воздухе благодаря возможности применения твердых электродов в анодной полярографии. Исследования проводились на полярографе с автоматич. записью кривых. Твердый микрокатод представлял Pt-проволоку, впаянную в стеклянную трубку. Анодом служила Ag-пластинка. Катод вращался со скоростью 700—750 об/мин., что давало возможность достигать предельной величины диффузионного тока и мгновенной стабилизации тока во времени на вращающемся электроде. Ag-электроды перед каждым опытом амальгамировались погружением в чистую Hg. Разработан метод раздельного определения Cu и Zn при их совместном присутствии в воздухе и метод определения хроматов в воздухе. Приводится ряд полярограмм для определения в воздухе Cd, раздельного определения Cu и Zn, Mn и хроматов и приведены их предельно допустимые конц-ии. Чувствительность разработанных методов составляет 1—2 *мг* в 2 *мл* жидкости при точности 10—15%. И. Лекае

67956. **Материалы по осаждению пыли электрозаряженной водой. Ткач В. К.** В сб.: Вопр. гигиены труда и профзаболеваний в горнорудн., хим. и машиностроит. пром-сти. Киев, Госмедиздат УССР, 1958, 9—16

Даны результаты ряда опытов, проведенных в спец. камере (2,5 $м^3$) и показывающих значительное преимущество применения электрозаряженной воды для повышения эффективности осаждения пыли. Определено также влияние на этот процесс длительности обработки запыленного объема электрозаряженной водой. В. Синьковский

67957. **Решение проблемы устранения промышленных запахов. Куинлан** (Industrial odor problem-solved. Quinlan John C.), Amer. City, 1958, 73, № 3, 121—122 (англ.)

Дано описание водяного скруббера оросительно-барботажного типа. На примере очистки отходящих газов в произ-ве регенерации резины от дымов, пыли и запахов показана высокая эффективность работы скруббера при степени очистки газов от дыма на 99% и пыли на 98%. В. Синьковский

67958. **Тушение хранилищ бутадиена при помощи мелкораспыленной водяной струи. Уэтт, Шифлетт** (Fire-fog water spray guards butadiene storage. Wett Theodore W., Shifflett Joseph L.), Chem. Process., 1957, 20, № 10, 198—199 (англ.)

Описана спринклерная установка на нефтехим. з-де. М. Фишбейн

67959. **Пожары диэтилового эфира можно тушить химической пеной. Павлов П., Гогельганс Р., Селина В.,** Пожарное дело, 1958, № 3, 13

Показана возможность тушения с интенсивностью подачи пены 0,75 *л/сек/м²*. Время тушения составляет 25 мин. при двухкратном запасе пеногенераторного порошка. М. Фишбейн

67960. **Проявление статического электричества в производстве клеенки. Беркут А. Е., Грамма-**

ков А. Г., Орлов В. М., Хропова П. М., Легкая пром-сть, 1957, № 12, 29—32

Исследовалась электризация клеенки (К) на разных стадиях производственного процесса. Потенциалы наэлектризованных участков измерялись при помощи электростатич. вольтметра. Статич. электричество может возникать на всех стадиях процесса обработки материала, а электрич. потенциалы могут достигать высоких значений. Наиболее интенсивная электризация К наблюдается при ее обработке на лакировочной машине, на печатной машине и в прессах тиснения. Интенсивная электризация К, поступающей в сушильную камеру, может вызвать воспламенение вследствие искрового разряда паров, образующихся над поверхностью клеенки. Поэтому целесообразно применять р-рители, пары которых труднее воспламеняются, и не допускать возникновения высоких электрич. потенциалов, приводящих к электрич. разрядам. Для уменьшения электризации К следует поддерживать влажность воздуха в цехе $\geqslant$ 65—70% и увлажнять ткань К подпаркой. Для снятия зарядов целесообразно устанавливать дополнительные заземлительные устройства на участке между загрузочной машиной и входным люком сушильной камеры. Р. Колчина

67961. Проблематика и систематизация методов испытания древесины и древесных материалов на устойчивость к воспламенению. Зекамп (Problematik und Systematik der Verfahren zur Prüfung des Verhaltens von Holz und Holzwerkstoffen im Feuer. Seekamp Horst), Holz Roh- und Werkstoff, 1956, 14, № 8, 313—316 (нем.)

На основании рассмотрения существующих методов испытаний устойчивости древесных материалов в пожарном отношении сделан вывод о необходимости разработки и введения единых международных методов противопожарных испытаний. Ю. Ч.

67962. Унификация и упрощение методов испытания древесных материалов и строительных деталей на устойчивость к воспламенению. Ристер (Vereinheitlichung und Vereinfachung der Prüfverfahren von Holzwerkstoffen und Bauteilen gegen Feuer. Rister Leopold), Holz Roh- und Werkstoff, 1957, 15, № 2, 73—80 (нем.; рез. англ.)

67963. Огнезащитные свойства дуризола, применяемого в качестве строительного материала. Хамада, Икэда (Hamada Minoru, Ikeda Masaji), Нихон касай гаккай ромбунсю, Bull. Fire Prevent. Soc. Japan, 1957, 7, № 1, 5—9 (японск.; рез. англ.)

Описан метод испытания дуризола, состоящего из минерализованных древесных стружек и гидравлич. цемента, на его огнестойкость и приведены предъявляемые к нему требования. М. Фишбейн

67964. О взрывоопасности динитронафталина. Блинов И. Ф., Хим. пром-сть, 1958, № 1, 27—30

Приведены результаты определений взрывчатости динитронафталина (ДНН) (кристаллич., чешуйчатого, гранулированного) в бумажных и стальных оболочках, а также в заводской упаковке при действии инициаторов различной мощности. Исследована чувствительность ДНН к тепловым воздействиям, к пламени и к действию бронебойно-зажигательной пули. Проведено определение теплоты взрыва, скорости детонации и фугасного действия ДНН. Установлено, что ДНН детонирует как при наличии прочной оболочки, так и в бумажных мешках и деревянных бочках и способен воспламеняться при нагревании до 350°. ДНН является менее взрывоопасным, чем динитротолуол и NH_4NO_3. В. Синьковский

67965. Приспособление, предотвращающее взрывы горючих газов и паров. Палмер (Flame arresters for gas or vapour explosions. Palmer K. N.), Engineering, 1958, 185, № 4804, 438 (англ.)

Исследовались латунные и стальные сетки, задерживающие распространение пламени в трубопроводах, на примере стехиометрич. пропано-воздушной смеси. Сетки с отверстиями разного диаметра и разной толщины помещались в газопроводы различной длины. Показано, что пламязадерживающие свойства сеток зависят не только от величины отверстий в них и от состава горючей смеси, но и от размеров всей системы, в которую они вмонтированы. М. Фишбейн

67966. Предотвращение взрывов, вызываемых зажиганием топок котлов и печей, работающих на газе. Смит (How to prevent lighting-off explosions in gas fired industrial boilers and furnaces. Smith J. B.), Gas Age, 1958, 121, № 4, 18, 19, 56 (англ.)

Описано приспособление, предотвращающее преждевременный доступ газа к открытой горелке. М. Фишбейн

67967. Основные элементы систем кондиционирования воздуха. Вальтер (Basic factors in air treatment systems. Walter Leo), Indian Pulp and Paper, 1958, 12, № 7, 334—338 (англ.)

Приводятся характеристики и даются рекомендации по устройству и применению 4 основных элементов систем подготовки воздуха для промышленных предприятий: 1) очистки воздуха от пыли; 2) подсушивания или увлажнения; 3) подогревания или охлаждения; 4) смешивания и равномерного распределения по рабочим зонам. Рассматриваются физ. свойства смеси сухого воздуха и водяного пара, методы измерения влажности воздуха, типичные схемы систем подготовки. Описываются воздушные фильтры: а) висциновые, б) сухие, в) промывные, г) центробежные, д) электрич. и е) механич. самоочищающиеся. Приводятся также схемы и описания устройств для нагрева, охлаждения и распределения воздуха. Ю. Скорецкий

67968. Контроль за чистотой кислорода и качеством химического поглотителя. Городничев А., Пожарное дело, 1958, № 3, 18—20

От чистоты кислорода и качества хим. поглотителя зависит безопасность и продолжительность работы кислородных изолирующих аппаратов. Чистота кислорода определяется при помощи газоанализатора ВГСЧ-1 (приведена схема, дано описание). Качество хим. поглотителя определяется его влажностью и содержанием в нем связанного CO_2. Влажность поглотителя является необходимым условием для высокой динамич. активности. Оптимальное содержание воды составляет 16—21%. Содержание CO_2 в поглотителе $< 5\%$. И. Лекае

67969 Д. К вопросу о клинике и лечении отравлений некоторыми коррозионными веществами. Захаров Г. Г. Автореф. дисс. канд. мед. н., Минский мед. ин-т, Минск, 1957

67970 П. Метод обнаружения паров бензола в газах, в частности в атмосферном воздухе. Ко (Verfahren zum Nachweis von Benzoldampf in Gasen, insbesondere in der Atemluft. Koh Günter) [Auergesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 1009827, 14.11.57

Патентуется метод колич. определения бензола (I) в воздухе. Воздух протягивается через трубки, заполненные силикагелем, пропитанным р-ром кобальтнитрита калия в конц. H_2SO_4 с добавлением солей ванадия. При протягивании воздуха, содержащего I, реактив окрашивается в коричневый цвет. Высота окрашенного слоя пропорциональна конц-ии I. Метод специфичен для I и его гомологов. К. Никонова

См. также: Хим. защита от ионизирующ. радиации 26938Бх. Передача радиоактивн. Sr в организм из водоема 26793Бх. Вредн. действие следов металлов в пище 26810Бх. Проба на С-реактивный белок при силикозе 26633Бх. Отравл. анилином, аскорбинов. к-та в тканях при разном питании 26798Бх. Биохимия токсичности пентахлорфенола 26968Бх. Отравл. фенолом, фракции белков 26974Бх. Токсичность диметилсульфата 26975Бх. Токсичность некоторых ароматич. соед. 26976Бх. Физиология и токсикология трития 26977Бх. Влияние ЭДТА на связывание Pb 26991Бх. Токсикология дифосфорнокисл. эфиров ацетиона 26985Бх. Токсич. действие сульфида диметилкарбанилдиэтилкарбамила 26987Бх. Токсичность фталиевых альдегидов 26990Бх. Борьба с пылью 68909

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
(Часть 2)

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев*

67971. **Химические операции в производстве ядерной энергии. II, III. Мартин, Майлс** (Chemical processing in the nuclear power industry. II, III. Martin F. S., Miles G. L.), Atomics, 1956, 7, № 2, 52—58, 61, № 3, 79—87, 110 (англ.)

Разобраны различные типы водн. процессов переработки ядерного горючего: растворение, осаждение, экстракция и ионный обмен. Библ. 28 назв. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 73677. В. Ш.

67972. **Топливо для атомных ракет. Зерингер** (Fuels for the atomic rocket. Zaehringer Alfred J.), Missiles and Rockets, 1957, 2, № 6, 93—94 (англ.)

Запасы ядерного топлива в виде окиси урана на Западе исчисляются в 1/2 млн. *т*, а запасы руды в 500—1000 млн. *т*. Ежегодная добыча в США — 3 млн. *т* руды (в 1958 г. 5—6 млн. *т*). 70% работ по реакторам связано с применением их в реактивных двигателях в авиации и на судах в расчете на оборудование в 1965 г. всех новых судов атомными двигателями, а в 1980 г. полного переоборудования военного флота на атомные реакторы. Перечислены основные технологич. проблемы и исследовательские организации США, связанные с различными разделами технологии ядерного топлива. А. Соколик

67973. **Использование урана и перспективы в этой области. Дон** (Past and future uranium utilization. Doan R. L.), Mining Engng, 1957, 9, № 9, 1009—1012 (англ.)

Обзор. История применения U для ядерных реакторов, развитие строительства и эксплуатации последних в США. В. Левин

67974. **Промышленное развитие радиохимии. Отчет о конференции атомной промышленности в Чикаго 25—27 сентября 1956 г. Балачану** (Les développements industriels de la radiochimie. Compte rendu Atomic industrial forum Chicago 25—27 sept. 1956. Balaceanu J. C.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1957, 12, № 3, 354—357 (франц.)

Обзор. С. Розенфельд

67975. **Радиационная химия. Части I, II. Вильямс** (Radiation chemistry. Parts I, II. Williams A. E.), Drug and Chem. Exports, 1957, 18, № 208, 26—30; № 209, 39—43 (англ.)

Описание методов получения радиоактивных изотопов и их использования в хим. синтезе, полимеризации, при биохим. исследованиях, в радиотерапии, для консервирования пищи, в качестве индикаторов при агротехнич. и других исследованиях, для удаления статич. зарядов, контроля упаковок. Кратко охарактеризованы элементарные радиационно-хим. процессы. В. Левин

67976. **Перспективы для химика в индустриальной группе Управления по атомной энергии (Англия). Диксон** (Prospects for the chemist in the Industrial Group of the U. K. A. E. A. Dickson G. K.), Brit. Chemist, 1956, 27, № 8, 101—112 (англ.)

Приведен перечень проблем, связанных с устройством и действием атомных реакторов, разрешение которых требует привлечения химиков. Рассмотрены проблемы: получение, очистка и выделение ядерного горючего U и Th; получение и очистка материалов для конструирования реакторов: Nb, V, Zr, Be; получение графита и тяжелой воды; изучение охлаждающих материалов: воздуха, H_2, He, CO_2, H_2O, жидких металлов; взаимодействие материалов конструкций реакторов и влияние на них облучения; выделение и использование продуктов распада ядерного горючего; защита от излучения. Д. Трифонов

67977. **Планы завода фирмы Faraday Uranium Mines Ltd. Роч** (Faraday's milling plans the proposed metallurgy. Roach J. R.), Canad. Mining J., 1956, 77, № 6, 149—151 (англ.)

Для переработки U-руды месторождения Банкрофт (Канада) руду измельчают до —200 меш (55—60%) вначале на стержневой, а затем на галечной мельницах; пульпу сгущают (до содержания ∼60% твердого в-ва). Для осаждения применяют органич. флоккулирующее в-ва типа полисахарида в сочетании с подкислением пульпы, что позволяет уменьшить площадь оседания на 1 *т* твердого в-ва в сутки с 0,74 $м^2$ до ∼ 0,37 $м^2$. Выщелачивание руды H_2SO_4 проводят в присутствии хлората Na. Для фильтрации применяют барабанные вакуум-фильтры; перед фильтрацией в пульпу также добавляется флоккулирующее в-во. Фильтрат осветляют на барабанных фильтрах с фильтрующим слоем из диатомовой земли и направляют на ионообменную установку из 4 колонок. Для элюирования применяется р-р, содержащий NaCl и H_2SO_4. U осаждают из элюата добавлением MgO. Фильтрацию и промывку осадка разб. р-ром Na_2SO_4 производят на фильтр-прессах. Полученный концентрат сушат и упаковывают в барабаны. В. М.

67978. **Промышленное осаждение урана с помощью сернистого аммония. Логомерц** (Индустриско таложење урана аминијумсулфидом. Логомерц Владимир Г.), Гласник Хем. друштва, 1956, 21, № 4, 251—254 (сербо-хорв.; рез. англ.)

В промышленных условиях производили получение U из руд ФНРЮ сернокислотным способом. Лучшие результаты по извлечению U из сернокислотного р-ра получены при осаждении U сульфидом NH_4. Достигнуто 83%-ное извлечение U. Е. Стефановский

67979. **Новая ионообменная смола для выделения урана. Грир, Майндлер, Термини.** (New ion

exchange resin for uranium recovery. Greer A. H., Mindler A. B., Termini J. P.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 2, 166—170 (англ.)

Разработаны и изучены смолы с пиридиновыми группами — «пермутит SK» (I) (для работы в колонках) и «пермутит SKB» (II) (для метода «смола в пульпе») для выделения U из сернокислых р-ров, получающихся при выщелачивании руд, содержащих 0,1—0,5% окиси U. 1 *л* высушенной смолы I весит 325 *г*, II — 310 *г*. Уд. в. I (OH-, SO_4-, NO_3-формы) 1,126—1,082. Его полная емкость (по Cl) 4,3 *мг-экв/г*. Смола II при переводе Cl-формы в SO_4-, U-, NO_3-формы уменьшает объем на 0,5, 10 и 15% соответственно и увеличивает его на 20% при переводе в OH-форму. Присутствие солей Fe (мол. соотношение Fe : U = = 10 : 1, при pH 1,5) снижает емкость смолы I с 72—82 *г/л* (в пересчете на окись U) до 47 *г/л*. Емкость смолы II $\sim$ 55—65 *г/л*. Скорость сорбции у этой смолы на 10% выше, чем у смолы типа «амберлит». Изучены процессы экстракции U и регенерации обеих смол в зависимости от конц-ий; для смолы II изучена зависимость экстракции от т-ры. U селективно вымывается из смолы I р-ром 0,9 н. NH_4NO_3 + 0,1 н. HNO_3. Емкость смолы II снижается за год на 3%. Библ. 16 назв. В. Храмченков

67980. Проектирование установок для кислотного выщелачивания урана.— (Acid-leaching demands careful design.—), Chem. Engng, 1956, 63, № 5, 126, 128, 130 (англ.)

Рассмотрены важнейшие факторы, которые необходимо учитывать при проектировании. Для извлечения U из отвалов, полученных при переработке Au-руды, отвал перемешивают с разб. H_2SO_4 (к-та) в баке с конич. основанием. В качестве окислителя берут MnO_2. Фильтрацию пульпы производят на барабанном фильтре. Для облегчения фильтрации кислой пульпы прибавляют, напр., животный клей. Богатый U, но не чистый, фильтрат пропускают через 12 ионообменных колонок. Выделенный затем из колонок U осаждают NH_4OH. В этих процессах важнейшая проблема — предохранить аппаратуру от воздействия к-т. Для этого облицовывают фундамент, водосток и другую аппаратуру кислотоупорным кирпичом. Стальные предметы покрывают изнутри двумя слоями резины; между этими слоями резины находится слой цемента. И. Зимаков

67981. Приготовление шихты для электролитического получения металлического тория. Фишер, Уайатт (Preparation of feed materials for electrolytic production of thorium metal. Fisher Charles E., Wyatt James L.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 11, 672—677 (англ.)

Описана технология приготовления безводн. $ThCl_4$ для получения металлич. Th электролизом расплавленного $ThCl_4$ в NaCl. $Th(NO_3)_4$ растворяют в горячей воде и добавляют Na_2CO_3. Образующийся осадок $ThOCO_3$ отфильтровывают и к нему добавляют 37% HCl для образования р-ра $ThCl_4$. Последний перекачивают в смеситель, в который добавляют 2 моля твердого NH_4Cl на 1 моль Th (для образования комплекса) и упаривают до густой консистенции) при 126°. Застывшую массу дробят, смешивают с NaCl и обезвоживают при 260° в инертной атмосфере или атмосфере HCl. Сухой Cl-комплекс нагревают до 600—800° для сублимации NH_4Cl. Библ. 7 назв. З. Соловьева

67982. Успешная эксплуатация экстракционного процесса на заводе Климакс-Ураниум. Аргалл (Solvent extraction at Climax Uranium proves these advantages. Argall George O., Jr), Mining World, 1957, 19, № 8, 44—46, 48 (англ.)

Описано применение экстракции трибутилфосфатом для извлечения U на з-де Климакс-Ураниум. Экстракция производилась из р-ра, содержащего U, V, Fe, SO_4, PO_4, Al и Cl. Экстракционная часть системы состояла из 6 смесителей-отстойников. Реэкстракцию производили 10%-ным р-ром Na_2CO_3, из которого затем U осаждали NH_4OH, предварительно удалив часть CO_2 подкислением до pH 4. В. Ленин

67983. Применение псевдоожиженных слоев для непрерывной сушки и кальцинации растворенных азотнокислых солей. Джонк, Петкус, Лодинг, Лавроский (The use of fluidized beds for the continuous drying and calcination of dissolved nitrate salts. Jonke A. A., Petkus E. J., Loeding J. W., Lawroski S.), Nuclear Sci. and Engng, 1957, 2, № 3, 303—319 (англ.)

Исследован процесс извлечения растворенных азотнокислых солей и последующего кальцинирования их в колонне с получением оксидов в сухом гранулированном виде путем распыления р-ра в слой нагретого псевдоожиженного (током воздуха) гранулированного материала (ГМ). В качестве ГМ использовали гранулированные продукты, полученные при кальцинировании солей. Исследование проводили с р-ром $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (I) и с р-ром $Al(NO_3)_3$ (II), образующимся в больших кол-вах при переработке ядерного горючего. Образование UO_3 из I протекает при 230° с поглощением большого кол-ва тепла. Колонна работала эффективно длительное время и обеспечивала производительность 488 *кг/час* на *м*^{2} сечения колонны. При применении 100% I производительность увеличивалась на 75%. Продукт получался в виде гранул, из которых 90% имели размер от 20 до 325 меш. Часть образующегося UO_3 отлагается на исходном ГМ и увеличивает его размер, что приводит к изменению условий псевдоожижения и препятствует установлению устойчивого режима. Некоторое противодействие росту частиц было достигнуто возвращением в колонну до 20% образующегося UO_3 из наиболее мелких фракций; эти частицы служили ядрами для образующегося UO_3 и задерживали рост частиц ГМ. Установлено, что размер частиц возможно сохранить выбором оптимальных условий процесса: т-ры, конц-ии р-ра и производительности аппарата. Наименьший рост частиц происходит при т-ре $\leqslant$ 310—320° и конц-ии р-ра 70%; скорость подачи р-ра заметного влияния на рост частиц не оказывает. Опыты по сушке II проводили с водн. 34,5%-ным р-ром. Частицы образующейся Al_2O_3, в противоположность UO_3, быстрее растут с понижением т-ры, оптимальная т-ра процесса $\sim$ 500°; получаемые гранулы имеют размер в основном 20—40 меш. (67%). А. Ровинский

67984. Соединения бора для ядерной техники. Финли (Boron compounds for nuclear applications. Finlay Gordon R.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 3, 109—111 (англ.)

Обзор. Хим. и физ. характеристики B и его соединений, применяемых в атомных устройствах. Методы получения B, B_4C и других продуктов, содержащих B, а также способы получения изделий из них. Библ. 16 назв. В. Кушаковский

67985. Некоторые свойства графита, полученного при диссоциации карбида кальция. Микулинский А. С., Марон Ф. С., Шкляр Р. Ш., Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1957, вып. 4, 194—199

Изучены некоторые свойства графита (Г), полученного из CaC_2 путем нагревания его при т-ре 1630—1750° и давл. 0,3—1 *мм* рт. ст. Г сохраняет форму CaC_2; рентгенографич. исследования показали, что он обладает гексагон. решеткой и имеет зерна более крупных размеров, чем ачесоновский Г. Об. вес и уд. электрич.

сопротивление полученного Г меньше, чем у электродного Г. Однократной промывкой в р-ре HCl (1 : 1) удается снизить содержание примесей в этом Г с 5,1% до 0,9%. В. Шацкий

67986 К. **Химические процессы и оборудование.** Перев. с англ. (Материалы Комис. по атомн. энергии США, [6]), М., Изд-во ин. лит., 1956, 212 стр., илл., 16 р. 55 к.

Переработка реакторного горючего на хим. з-де в шт. Айдахо: технологич. процесс, заводские сооружения, технологич. оборудование, дезактивация оборудования перед ремонтом, аналитич. отдел з-да, техника безопасности, распределение капитальных затрат. Лабор. оборудование по данным Брукхейвенской национальной лаборатории. В. Елинек

67987 П. **Осаждение урана из разбавленных растворов.** Кинзер, Морин (Recovery of uranium from dilute solutions by a precipitation method. Kinzer Glenn W., Morin Richard D.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2764471, 25.09.56

Для выделения U (I) из водн. р-ров (ВР), содержащих в большом кол-ве ионы Na, Mg, SO_4, PO_4, особенно Fe^{2+} и Al, перешедшие в р-р из сырья с низким содержанием I (0,005—0,009%) (фосфаты, нефтяные сланцы, облученные смеси), ВР обрабатывают при 25° и pH 0—3 р-ром (водн. или водно-спирт.) фосфиновой к-ты (H_2PO_2R, H_2PO_3R и HPO_2R_2, где R — группа арила, напр., C_6H_5, $C_6H_4CH_3$) или р-ром соли щел. металла этой к-ты. Возможно осаждать I арсиновыми к-тами (H_2AsO_3R, $HAsO_2R_2$). Мол. соотношение к-ты к I 10 : 1. Полученный осадок I (напр., $UO_2[(C_6H_5)_2PO_2]_2$ гидролизовали р-ром NaOH (конц-ия $\leqslant 1\%$) с образованием осадка $Na_2U_2O_7$, который отделяли от р-ра. При pH 0÷2 $(C_6H_5)_2PO_2H$ осаждает > 90% I из сернокислого р-ра, а би-*p*-толуолфосфиновая к-та 86—97% I. Осаждение уменьшается до 30—50% в присутствии Fe^{3+}, но может быть повышено переводом Fe^{3+} в Fe^{2+} предварительной обработкой р-ра газообразной SO_2. Арсиновая к-та (с радикалом CH_2CHCH_3 и $C_6H_5CH_2$) осаждает I с выходом 90—95%. Регенерированная при гидролизе соль к-ты может быть использована повторно. В. Храмченков

67988 П. **Метод выделения урана из водных растворов.** Луц (Method of recovering uranium from aqueous solutions. Lutz Garson A.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2780514, 5.02.57

Р-р карбоната щел. металла, содержащий U, контактируют с сильно основной (полученной на основе четвертичных аминов) анионитной смолой (С); затем С с адсорбированным U отделяют от р-ра; десорбцию U осуществляют 6%-ным водн. р-ром NaOH, содержащим ~0,3% H_2O_2. Применяемую С подвергают предварительной обработке, заключающейся в сушке (при комнатной т-ре) до содержания влаги ~10% и промывке 1 н. NaOH. На 1 *г* С при такой промывке расходуют 10—20 *мл* р-ра, после чего ее тщательно промывают водой. Пример. 5%-ный р-р Na_2CO_3, содержащий 100 *мг/г* U, перемешивают в течение 30 мин. с 10 *г* Амберлита IRA-400. На С адсорбируется 94% исходного кол-ва U. Л. Херсонская

67989 П. **Метод очистки жидкого горючего ядерных реакторов.** Барейс (Method of purifying liquid fuels of nuclear reactors. Bareis David W.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2758023, 7.08.56

Для очистки облученного жидкого ядерного горючего, состоящего из р-ра или взвеси делящихся материалов в легкоплавком тяжелом металле (Sn, Bi, Pb и др.) от продуктов деления (главным образом редких земель), расплавленный металл, содержащий горючее, приводится в контакт с расплавом галогенидов металлов 1-й и 2-й групп (Ca, Mg, Na, K, Li, Sr, Ba, Ra, Rb, Cs или, напр., эвтектич. смесью KCl и LiCl) при достаточно высокой т-ре (напр., для эвтектич. смеси при 450—550°) в отсутствие O_2 и H_2O в атмосфере инертного газа или в вакууме. Приведена схема непрерывно-действующей ядерно-энергетич. установки, основанной на предложенном методе. В. Левин

См. также: Определение урана в минералах 67289. Получение тетрахлорида урана 67052

ЭЛЕМЕНТЫ. ОКИСЛЫ. МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ, СОЛИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

Серная кислота, сера и ее соединения

67990. **Извлечение серы из серных руд Ко-и-Султана. Часть II.** Ахмад, Каримулла (Extraction of sulphur from Koh-i-Sultan sulphur ore. Part II. Ahmad Igbal, Karimullah), Pakistan J., Scient. Res., 1956, 8, № 4, 146—153 (англ.)

Разработанный ранее (РЖХим, 1958, 8573) способ извлечения S из руды проверен в более крупном масштабе; с загрузками по 2,3 *кг* и на полузаводской установке, состоящей из: бака для приготовления р-ра $CaCl_2$, подогревателя р-ра, печи, обогреваемой углем, с 2 опрокидывающимися чанами, 2 сепараторов — воронок для отделения р-ра и породы от S и охлаждения S водой, отстойников и другого оборудования. Производительность установки 12—16 загрузок по 45 *кг* в 8-часовую смену. Содержание S в продукте 98—99,5%. Общий выход S 80—90%. Приведены схемы и описание оборудования, результаты опытов и экономика процесса. Г. Рабинович

67991. **Извлечение селена из конденсатов мокрых электрофильтров в цехах контактной серной кислоты.** Стрежнев И. В., Бакина Н. П., Миролюбова Л. Л., Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1957, вып. 4, 140—155

Исследована скорость выделения Se из конденсатов, содержавших (в *г/л*): Se (в среднем) 0,10—0,11, из них $\leqslant 10\%$ в элементарном виде, SO_2 2,05—3,75, H_2SO_4 97—140. Почти во всех случаях Se полностью восстанавливался при т-ре > 75° за счет имевшегося в р-ре SO_2. При повышении т-ры от 75 до 94° скорость р-ции увеличивалась более чем в 2 раза и выделение Se заканчивалось в 2,7—3,7 часа. Определены седиментометрич. методом размеры частиц выделившегося Se и рассчитана скорость отстаивания частиц. Опыты показали, что отстаивание суспензии Se происходит медленно. Добавка $FeSO_4$ (2 *г/л*) на скорости выделения и отстаивания Se не влияет. Определениями скорости фильтрования через различные материалы установлено, что наиболее подходящим фильтрующим материалом является плотная стеклянная ткань. Г. Рабинович

67992. **К вопросу получения сероокиси углерода из сернистого газа.** Иванов К. А., Баланчивадзе Г. И., Тр. Груз. политехн. ин-та, 1956, № 5 (46), 117—121 (рез. груз.)

На лабор. установке изучено влияние т-ры в интервале 700—1200° и времени контакта на образование COS из SO_2 при пропускании его над коксом. Показано, что резкое увеличение конц-ии COS в газе наблюдается при т-рах, начиная приблизительно с 1000° и выше; максим. выход COS (~40%) получен при

1200° и времени контакта 15 мин. При увеличении времени контактирования получают заниженные результаты. В. Щекин

67993. О коэффициенте абсорбции в скрубберном процессе поглощения сероводорода поташным раствором. Даль В. И., Плит И. Г., Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-та, 1955, вып. 4, 58—70

Приведены результаты опытов по поглощению H_2S (100%-ного и разбавленного) р-ром K_2CO_3 в скруббере диам. 25,5 *мм* с насадкой из колец $8 \times 8 \times 2$ *мм* при высоте насадки 465 *мм*. Установлены значения констант пропорциональности в ур-ниях для частных коэф. абсорбции, что позволяет использовать эти ур-ния для расчета процесса поглощения. Исследовано влияние т-ры, отношения скоростей движения газа и абсорбента, конц-ии газа и абсорбента на общий коэф. абсорбции. Г. Рабинович

67994 П. Высокотемпературный обжиг серных руд в псевдоожиженном слое. Кадзивара Исао, Курияма Котаро, Оруй Тэция [Сумитомо Кагаку Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 6460, 13.09.55

Печь для обжига серных руд в псевдоожиженном слое имеет высоту 3,5 *м* и внутренний диам. 1 *м*. Руду (состав в %: S 35, Fe 10, вода 4,5), измельченную до размера 8 *мм*, из бункера шнеком подают со скоростью 1350 *кг* в час в псевдоожиженный слой. Воздух подают в нижнюю часть печи в кол-ве 2000 *м³/час*. Образующиеся газы вместе с уносимыми из печи мельчайшими частицами руды поступают в пылеуловитель. Более крупные частицы пиритных огарков удаляются с поверхности псевдоожиженного слоя по отводному патрубку. Т-ра слоя в печи постоянна и равна 1050 ± 10°. Получают 1960 *м³/час* газа, содержащего 16,3% SO_2. М. Гусев

67995 П. Способ охлаждения жидкой серы. Слон (Process for cooling liquid sulfur. Sloan John C., Jr) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2767060, 16.10.56

Жидкую S, напр., применяемую в циклич. процессе для охлаждения и конденсации S-паров из газов или предназначенную для сжигания в SO_2, охлаждают добавлением (под поверхность) воды в необходимом кол-ве. Охлажденная, предпочтительно до т-ры миним. вязкости (121—138°), S перетекает через порог во 2-е отделение аппарата, откуда удаляется центробежным насосом. Для предупреждения кавитации насоса, вызываемой испарением воды, содержащейся в жидкой S, к S или к воде добавляют поверхностноактивное в-во, напр. смесь алкилбензолсульфонатов Na (в котором группа алкила содержит 12—16 атомов C) в кол-ве $\geqslant$ 1 ч. на 4 млн. ч. S, находящейся в цикле. Приведена схема. Г. Рабинович

67996 П. Способ непрерывного охлаждения жидкой серы. Осборн, Питерсон, Слон (Continuous prosecc for cooling liquid sulfur. Osborn Kenneth R., Peterson Damon A., Sloan John C.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2767061, 16.10.56

Жидкую S подают для охлаждения в 1-е отделение аппарата в ниж. слоя жидкой S глубиной $\geqslant$ 1,5 *м*; туда же на глубину $\geqslant$0,9—1,05 *м* (для предупреждения образования корки S на поверхности) подают необходимое для охлаждения кол-во воды; перемешивание в этом отделении происходит только за счет испаряющейся воды. Смесь S и воды находится здесь до испарения большей части воды, а затем перетекает во 2-е отделение, где находится (почти без перемешивания) до испарения всей воды, после чего перетекает в 3-е отделение, откуда удаляется центробежным насосом. Для предупреждения кавитации насоса к S добавляют поверхностноактивное в-во в соответствии с пат. США 2767060 (см. пред. реф.). Приведена схема. Г. Рабинович

67997 П. Установка для очистки серы. Йокота Нобунари [Сикоку Касэй Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 6859, 23.10.54

Серная руда из бункера поступает в печь для возгонки. Здесь она подогревается при помощи источников тепла, находящихся в боковых камерах. Свободная S, содержащаяся в руде, испаряется, а руда постепенно опускается на под печи, который закрыт конусным затвором; ниже этого затвора находится обжиговая печь, куда подают сжатый воздух по отдельному трубопроводу. Связанная S, оставшаяся в руде (напр., Fe_2S) благодаря высокой т-ре в печи окисляется в SO_2, которая по трубопроводу из обжиговой печи поступает в установку для дальнейшего использования. Пиритные огарки удаляются из печи, при открытии конусного затвора в поду печи. Сжатый воздух и горючие газы подаются через форсунки в боковые камеры. Отходящие топочные газы отводятся из печи по дымоходу, расположенному в верхней части камеры сухой перегонки. Свободная S, испарившаяся в печь для возгонки по газопроводу поступает в конденсатор, где большая часть ее конденсируется, сжижается и поступает в приемник. Не сконденсировавшаяся часть паров S по трубопроводу вместе с SO_2 поступает в установку для дальнейшего использования. М. Гусев

67998 П. Установка для экстракции и очистки серы. Ота Кэйити. Японск. пат. 1460, 20.03.54

Установка состоит из системы экстракторов, отстойников, перегонных кубов, конденсаторов и серий устройств для хим. очистки, экстрагента, отгонки р-рителя, его регенерации и плавления готовой S. Серная руда многократно подвергается экстракции в экстракторе, содержащем воду и р-ритель. Полученный экстракт S подвергается хим. очистке от примесей и фильтрации на фильтр-прессе. Р-ритель после отгонки возвращается в начало процесса. Пары р-рителя, неуловленные конденсатором, проходят сорбционную установку, где они улавливаются минер. маслом, из которого р-ритель регенерируют и возвращают в начало процесса. Приведена схема установки и режим ее работы. М. Гусев

67999 П. Установка для непрерывной экстракции и очистки серы. Такакува Йосия. Японск. пат. 7708, 22.11.54

Размельченную до —60 меш серную руду из бункера при помощи шнека по вертикальной шахте подают в экстрактор. Одновременно с этим внутрь трубы со шнеком и в шахту распыляют подогретую нефть. При помощи обогревающей паровой рубашки экстрактора в нем поддерживают постоянную высокую т-ру; при этом происходит экстракция S из руды нефтью. После окончания экстракции нефть и руда (в виде шлама) шнеком из экстрактора перемещается в отстойник. В последнем нефть отделяется от рудного шлама. Эту нефть подают в теплообменник, в котором она отдает свое тепло свежей нефти, поступающей на экстракцию. Далее нефть, содержащая S, поступает в кристаллизатор, в котором она охлаждается и из нее выпадает S; затем нефть поступает в отстойник, а S переводят в котел для плавления и установку для очистки. М. Гусев

68000 П. Установка для непрерывной очистки серы. Харада Сэйго, Дэгути Юдзо [Госи Кайся Киёмидзуи Когёсё]. Япон. пат. 3756, 28.06. 54

Предложена механич. полочная печь для выплавки S из серной руды. Печь имеет поды, обогреваемые проходящим по каналам горячим воздухом. Серная руда из бункера подается транспортером на верхнюю

полку печи и затем последовательно проходит все этажи, при этом S испаряется и отгоняется в башенный конденсатор. Поды печи имеют концентрич. каналы для горячего воздуха. Воздух для обогрева нагревается в топках, расположенных под печью. Приведены схема и чертежи. М. Гусев

68001 П. **Установка для непрерывной выплавки серы. Харада Сэйго, Дэгути Юдзо.** Японск. пат. 5059, 23.07.55

Приведено описание механич. полочной печи с подами, имеющими обогревательные каналы, по которым проходят горячие продукты сгорания топлива и нагретый воздух, поступающие от отдельной камеры сгорания. Серная руда проходит ряд этажей печи. При этом происходит подсушка руды, отгонка S и последующий обжиг сульфида до SO_2 и огарка. Приведена схема печи. М. Гусев

См. также: Определение серы в пирите с использованием ионообменников 67305. Переработка H_2S на H_2SO_4 на коксохимич. з-дах 68696. К вопросу об экономике извлечения серы из коксового газа 68697. Извлечение серы из природного газа 68735. Регенерация серы из отработанной H_2SO_4 68762. Извлечение H_2S из природного газа 68779. Новое в проектировании сероочистных цехов по мышьяково-содовому методу 68699. Извлечение H_2S из природного газа 68779

Азотная промышленность

68002. **Поглощение окислов азота гидратом окиси кальция. Петров Е. В., Шапошников И. М.,** Тр. Новочеркасск. политехн. ин-та, 1956, **41 (55)**, 71—84

Гашеная известь в виде пушонки (I) поглощает окислы N (II) (99% от их начальной конц-ии) с образованием $Ca(NO_3)_2$. I без влаги и при отсутствии O_2 в газовой смеси поглощает II в 2 раза хуже, чем I, содержащая влагу. Оптимальное содержание влаги в I 8%. Поглощение II протекает в тонком слое I и зависит (в основном) от величины поверхности этого слоя. Скорость р-ции возрастает с повышением т-ры от 20 до 40° в 1,5 раза. Чем выше начальная конц-ия II и степень окисленности NO, тем больше образуется $Ca(NO_3)_2$ и меньше $Ca(NO_2)_2$. Библ. 33 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 40106. В. Борисова

68003 П. **Способ конверсии окиси углерода в водород и двуокись углерода. Сато Цунэми.** Японск. пат. 6122, 25.09.54

При конверсии газа, содержащего CO и пары воды, в H_2 и CO_2 т-ру газа, проходящего через слой катализатора, регулируют пропусканием через теплообменник. Для повышения парц. давления водяного пара в непрореагировавшем газе, последний сжимают, а затем контактируют с водой. Полученный водяной пар смешивают с сырым газом. Г. Рабинович

68004 П. **Способ получения твердых продуктов полимеризации синильной кислоты. Тромсдорф, Гёц** (Verfahren zur Herstellung von festen Polymerisationsprodukten der Blausäure. Trommsdorff Ernst, Götz Franz) [Röhm & Haas G.m.b.H.]. Пат. ФРГ 949060, 13.09.56

При полимеризации HCN в водн. р-ре в присутствии щел. катализаторов при достижении максим. скорости р-ции к реакционной смеси добавляют свежую HCN со скоростью, соответствующей скорости р-ции в данный момент. Таким образом удается резко повысить скорость р-ции и сократить расход катализатора. Способ позволяет осуществить непрерывный процесс. Получают рыхлые, темно-коричневые аморфные продукты (содержание N$\sim$45%), растворимые в крепких минер. к-тах и щелочах, разлагающиеся при нагревании с выделением NH_3 и N_2; продукты применяют, напр., в качестве азотных удобрений. Пример. Смесь (в *г*) 302,7 воды, 150 HCN и 43,7 NH_3 (содержащая 30% HCN и 0,5 молей NH_3 на каждый моль HCN) нагревают первоначально до 37° (в дальнейшем смесь нагревается самопроизвольно). Через 1,5 часа (при т-ре 45° и выходе полимера$\sim$36%) начинают добавление 30%-ного р-ра HCN со скоростью $\sim$200 *г* HCN в 1 час. Путем периодич. охлаждения поддерживают т-ру $\sim$50°. Через 5 час. добавление HCN прекращают, охлаждение приостанавливают и т-ра за 1 час повышается до 90°. Еще через 1 час р-цию заканчивают. Получают темно-коричневый кашицеобразный продукт. Осадок отделяют от жидкости и высушивают в сушильном шкафу при 80°. За 7,5 час. из 1090 *г* HCN получают 1040 *г* сухого продукта при расходе NH_3 0,007 молей на 1 моль HCN. М. Альбам

См. также: Гидразин и его производные 67259

Содовая промышленность

68005. **Каустикация растворов карбоната [натрия]. Литман, Гаспари** (Causticization of carbonate solutions. Littman F. E., Gaspari H. J.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 3, Part 1, 408—410 (англ.)

Исследовано равновесие р-ции $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows CaCO_3 + 2NaOH$ при высоких конц-иях. При попытке достижения каустификации выше общей эквивалентной конц-ии 240 *г/л* NaOH осаждался пирссонит $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$ (I) до тех пор, пока не устанавливалась конц-ия 240 *г/л* NaOH. Приведены график растворимости в системе $Ca(OH)_2$ — NaOH — Na_2CO_3 — H_2O при 95°, графики зависимости конц-ий Na_2CO_3, NaOH при 95° и степени каустификации от общей эквивалентной конц-ии NaOH. При постепенном добавлении Na_2CO_3 к суспензии $Ca(OH)_2$ в р-ре, содержащем NaOH, Na_2CO_3 растворяется до достижения конц-ии 120 *г/л* NaOH и 10 *г/л* Na_2CO_3, при дальнейшем добавлении происходит каустификация и конц-ия NaOH увеличивается до$\sim$180 *г/л*, а затем осаждается I и только после израсходования $Ca(OH)_2$ состав р-ра изменяется до начала кристаллизации $Na_2CO_3 \cdot H_2O$. Г. Рабинович

68006 П. **Способ изготовления технического каустика. Адамский, Климек, Цудзик, Куха** (Sposob wytwarzania technicznego lugu sodowego. Adamski Tadeusz, Klimek Maria, Cudzik Eugeniusz, Kucha Franciszek) [Instytut Chemii Nieorganicznej]. Польск. пат. 37146, 15.10.55

Предложен способ получения технич. NaOH (I), основанный на р-ции взаимодействия р-ра Na_2CO_3 и гашеной извести, получаемой из CaO (II), прокаленного при 900—1050°. После прокаливания II приобретает высокую реакционную способность, ускоряет декантацию и позволяет получать щелока с содержанием 14% NaOH. С. Яворовская

68007 П. **Производство гидроокисей щелочных металлов. Миллер, Годфри** (Production of alkali hydroxides. Miller George, Godfrey Frank Chase). Пат. США 2743165, 24.04.56

Через катионообменную смолу в Na-форме пропускают конц. р-р гидроокиси Sr (или Ba), переводя смолу (С) в Sr-форму или (Ba-форму) и получают конц. р-р NaOH. Для регенерации через С пропускают р-р $Cu(NH_3)_2Cl_2$, при этом С принимает форму $Cu(NH_3)_2R_2$, а в вытекающий р-р переходит $BaCl_2$. Затем С обрабатывают р-ром $CaCl_2$ и р-ром NaCl, последовательно переводя ее в Ca — R_2- и Na — R-формы. Вытесненный р-ром $CaCl_2$ р-р $Cu(NH_3)_2Cl_2$ обрабаты-

вают $Ca(OH)_2$ для получения $Cu(OH)_2$. Р-р $BaCl_2$ в присутствии NH_3 контактируют с $Cu(OH)_2$, в результате чего при достаточно низких т-рах осаждается $Ba(OH)_2$, которую отделяют от р-ра $Cu(NH_3)_2Cl_2$. $Ba(OH)_2$ растворяют в небольшом объеме горячей воды и направляют в начало цикла. По второму варианту для регенерации через С пропускают р-р NaCl, освобождая р-р $SrCl_2$ и получая С в исходной Na-форме. Р-р $SrCl_2$ обрабатывают р-ром $Cu(NH_3)_2(OH)_2$ и на холоду выделяют $Sr(OH)_2$. Концентрирование и очистка от NaCl р-ра $Cr(Ba)Cl_2$ может быть осуществлена с помощью аминообменной С в ОН-форме по схеме $ROH + SrCl_2 + NaCl \rightarrow RCl + Sr(OH)_2$(осадок) + NaCl; $RCl + Sr(OH)_2$(р-р) $\rightarrow ROH + SrCl_2$.

Л. Херсонская

Остальные элементы, окислы, минеральные кислоты, основания, соли

68008. Исследование океанских солей. Часть 2. О двойных солях, кристаллизующихся из шестикомпонентной системы Na — K — Mg — Ca — Cl — SO_4 — H_2O. Накаяма (Nakayama Michio), Нихон сио-гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, 11, № 4, 189—197 (японск.; рез. англ.)

Изучены по той же схеме, которая описана в предыдущей статье, 7 двойных солей, кристаллизующихся в системе Na — K — Mg — Ca — Cl — SO_4 — H_2O: глауберит, кругит (его существование сомнительно), пентакальцийсульфат, полигалит, сингенит, $2Na_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ и $Na_2SO_4 \cdot 5CaSO_4 \cdot 3H_2O$. Библ. 22 назв. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 21990. Л. Херсонская

68009. Получение и применение имида серной кислоты, амида серной кислоты и сульфамида. Кубик (Výroba a použití imidosulfonanu amonného, kyseliny amidosulfonové a sulfamidu. Kubík Jan), Chem. průmysl, 1957, 7, № 2, 67—71 (чешск.)

NH_2SO_3H (I) получают по р-ции $3NH_3 + 2SO_3 \rightarrow (NH_4SO_3)_2NH$; $(NH_4SO_3)_2NH + H_2O \rightarrow$ I + $(NH_4)_2SO_4$. Для получения $NH(SO_3H)_2$ газы из контактного аппарата, содержащие 6—7% SO_3, смешивают в противотоке с парами жидкого NH_3, вводимого в нижнюю часть вертикальной башни. Для гидролиза применяют 75%-ную H_2SO_4 при 70°; выход I достигает 97%; маточник используют для выработки удобрений. К-ту I можно также получить, гидролизуя $(SO_3Na)N(SO_3NH_4)_2$, содержащиеся в щелоках при выработке капролактама. З. Бобырь

68010. Способ получения нитрилсульфоната аммония $[NH_4SO_3)_3N]$ с помощью реакции в газовой фазе между аммиаком и трехокисью серы. Ито, Кобаяси (Ito Yukio, Kobayashi Etsuro), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 10, 1262—1265 (японск.)

68011. Исследования методов получения основного карбоната из гидроокиси магния. Часть 4. Реакция водной суспензии гидроокиси магния с углекислым газом. Мураками, Исихара, Уэсуги. (Murakami Toshiharu, Ishihara Yoshio, Uesugi Katsumi), Нихон сио гаккайси Bull. Soc.. Salt Sci., Japan, 1955, 9, № 3, 131—136 (японск.; рез. англ.)

Исследовано растворение 2 образцов $Mg(OH)_2$. Первый образец было получен в результате взаимодействия 10%-ного р-ра NaOH с р-ром $MgCl_2$ (300 *г/л*) при 50—55° и скорости мешалки 200 об/мин. Другой образец, содержавший в виде примеси 1,16% CaO (на сухой вес), был получен на фабрике Ако Нишихама из конц. рассола $MgCl_2$ действием $CaCl_2$ (удаление SO_4^{2-}) и известкового молока. Заметной разницы в поведении обоих образцов не наблюдалось. Изучено влияние добавок $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, NaCl, $MgCl_2$ или NaOH. Введение некоторого кол-ва кристаллов $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ оказывает заметное влияние на кривую растворения. Некоторое кол-во NaCl увеличивает скорость растворения и конц-ию $Mg(HCO_3)_2$.

Из резюме автора

68012. Об окислении восстановителей при выщелачивании вельц-окислов. Бароцкая Ф. И., Маянц А. Д., Цвет. металлы, 1956, № 11, 47—51

Выщелачивание вельц-окислов производили при 70° и механич. перемешивании пульпы синтетич. приготовленным «отработанным электролитом», содержавшим ~55,0 *г/л* Zn и различные кол-ва H_2SO_4 (от 115—150 *г/л*), в зависимости от содержания в вельц-окислах Zn и Pb, для получения р-ра с содержанием 120 *г/л* Zn. Восстановители окисляли пиролюзитом и частично O_2 воздуха. Пиролюзит вводили при кислотности р-ра 5—10 *г/л* H_2SO_4. При низкой восстановительной способности вельц-окислов (до 10% Fe^{2+}) для окисления восстановителей в р-ре достаточно 3-кратного кол-ва пиролюзита; при высокой — 15—20-кратное кол-во пиролюзита по отношению к содержанию восстановителей в р-ре. Трудности при окислении восстановителей в р-ре объясняются тем, что требуемое кол-во пиролюзита рассчитывают, исходя только из содержания восстановителей в р-ре, в то время как пиролюзит расходуется также на окисление восстановителей в твердой части пульпы. Необходимо в процессе вельцевания добиваться получения вельц-окислов с миним. восстановительной способностью. В. Борисова

68013. Способ получения бариевых щелочей в чистом виде. Кушнир М. М., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 7, 1115—1116

Главные трудности в получении чистых Ва-щелочей сводятся к очистке сырья (технич. едкого барита) от хлоридов и Fe. Для очистки от Fe в р-р технич. едкого барита конц-ии 180—185 *г/л* вводят 10—12 *кг/м³* технич. CaO, смесь перемешивают 20 мин. (т-ра <75°) и фильтруют через рамный фильтр-пресс. Остаточное содержание Fe в р-ре составляет 0,001—0,0013 *г/л*. Очистку от хлоридов производят перекристаллизацией технич. едкого барита и промывкой $Ba(OH)_2 \cdot 7H_2O$. Остаточное содержание хлоридов составляет 0,001—0,0012%. Н. Ширяева

68014. Хлорирование сульфидов металлов. Часть VI. Сульфид кадмия. Часть VII. Сульфид свинца. Бисвас, Али, Кхундкар (Chlorination of metal sulphides. Part VI. Cadmium sulphide. Part VII. Lead sulphide. Biswas M. A., Ali M. I., Khundkar M. H.), J. Indian Chem. Soc., Industr. and News Ed., 1955, 18, № 4, 225—230; 231—235 (англ.)

Изучен процесс хлорирования CdS при 200—600° (Biswas M A., Khundkar M. H., J. Indian. Chem. Soc. Industr. and News Ed., 1951, 14, 29). Оптимальная т-ра р-ции хлорирования $CdS + Cl_2 = CdCl_2 + {}^1/_2S_2$ 500° при скорости Cl_2 6,35 *см³/мин.*; в течение 3 час. р-ция проходит на ~ 70% с выходом S 60%. С примесью 10 вес.% C CdS хлорируется на ~ 90% (3 часа 45 мин.) с выходом S ~ 80%. Сделан вывод, что из смеси ZnS, содержащей ⩽ 2% CdS, последний можно легко отделить в виде $CdCl_2$, при этом большая часть ZnS остается незатронутой. Библ. 7 назв. В. Шацкий

68015. Получение окиси алюминия из каолиновых глин. Лопес-Гомес (Fabricación de alúmina de las arcillas caoliníticas. López Gómez Pedro), Ion, 1956, 16, № 180, 410—417 (исп.)

Рассмотрены возможности получения Al_2O_3 из глин (каолинитов) с использованием доломита, угля и H_2SO_4. Доломит подвергают обжигу и получаемые газы пропускают через взвесь продуктов обжига доломита. При этом образуется $CaCO_3$ и $Mg(HCO_3)_2$, которые разделяют фильтрованием и используют M

$(HCO_3)_2$ для осаждения Al из р-ра основного сульфата Al. Последний приготовляют, обжигая смесь глины с водой, затем размалывают и обрабатывают H_2SO_4 и экстрагируют водой основной сульфат Al. После обработки р-ра основного сульфата Al р-ром $Mg(HCO_3)_2$ декантируют р-р $MgSO_4$ с осадка $Al(OH)_3$, последний промывают водой и отфильтровывают. Кек с фильтров, содержащий 50% воды, сушат и обжигают при 1600—1650° во вращающейся печи. Библ. 21 назв.

И. Крауз

68016. **Анализ работы противоточной промывной системы из отстойников при загрязненных сливах промывных вод. Ляпунов А. Н., Пашкова В. А.,** Тр. Всес. н.-и. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 40, 126—131

Приводится порядок расчета промывной системы из отстойников-промывателей глиноземного цеха при загрязненных сливах, данные по увеличению нагрузки промывателей от обратной циркуляции красного шлама по промывной системе и расчет потерь щелочи с водой отвального шлама при загрязнении осадком сливов из промывателей. Расчет промывной системы проводится на основе ур-ний материального баланса, составленных по промывной воде, по осадку и по щелочи для каждого промывателя в отдельности. Установлено, что потеря щелочи с водой отвального шлама резко снижается при устранении загрязнения сливов осадком.

С. Крашенинников

68017. **Выделение редких земель из хибинского апатитового концентрата. Мазгай** (Abtrennung der in Kolakonzentraten vorhandenen Seltenen Erden. Mazgaj Witold), Chem. Technik, 1957, 9, № 6, 350—353 (нем.)

Приведены схемы и результаты работы пущенной в 1953 г. установки производительностью 40 *т/сутки* $CaHPO_4$ на азотном з-де в Тарнове (Польша). Апатитовый концентрат, содержащий (в %): P_2O_5 39, CaO 52, F 3—3,5; SiO_2 2,6, $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ 1,5, R_2O_3 0,8 (R — редкоземельные элементы), MgO 0,3, H_2O 0,5, разлагают 49%-ной HNO_3, из полученного р-ра (I) с помощью $NaNO_3$, взятого с избытком ($\sim$ 200%), осаждают и отделяют Na_2SiF_6 (60—70% всего F). Маточный р-р, содержащий 9,5—10% P_2O_5, 37—38% $Ca(NO_3)_2$ и R-нитраты, частично нейтрализуют суспензией $CaCO_3$, причем при pH 2,5 осаждаются колл., трудно фильтрующиеся R-фосфаты, нейтрализуется остаток HNO_3 и частично ($\sim$ 50%) 1-й H-ион H_3PO_4. Степень осаждения R-фосфатов увеличивается при продолжении нейтр-ции, но, ввиду осаждения $CaHPO_4$, содержание их в осадке уменьшается. Повышение т-ры от 40 до 80° облегчает декантацию R-фосфатов. Их частично отделяют многократной декантацией, а полное отделение достигается только в отстойных центрифугах при скорости $\sim$ 13 500 об/мин. Для обесфторивания р-ра I можно применять KNO_3. Ввиду возможности образования комплекса $Ca(NO_3)_2 \cdot KNO_3 \cdot 3H_2O$ р-р предварительно сильно охлаждают, причем кристаллизуется $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, который отделяют центрифугированием, а затем осаждают K_2SiF_6 (92—95% всего F), нейтрализуют р-р суспензией $CaCO_3$ и получают хорошо фильтрующийся осадок R-фосфатов. После очистки многократной декантацией водой сырой продукт содержит (в %): R_2O_3 25—30, P_2O_5 30, SiO_2 10, $Ca(NO_3)_2$ 5—8, CaO 5 (в виде моно- и дикальцийфосфатов), Fe_2O_3 3, F $\leqslant$ 1,5 и H_2O 5—10. Этот продукт растворяют в HNO_3, осаждают с помощью избытка $(CO_2H)_2$, оксалаты промывают водой, сушат и прокаливают. Конечный продукт содержит 93—95% R_2O_3 (50—52% CeO_2, остальное — окиси La, J, Tu, Er, Ho и т. д.); выход редких земель составляет 6 *кг* на 1 *т* апатитового концентрата. Библ. 14 назв.

Е. Бруцкус

68018. **Очистка кремния для получения полупроводникового материала. Хартман, Остапкович** (Processing and purification of silicon for semiconductor use. Hartman D. K., Ostapkovich P. L.), Metal Progr., 1956, 70, № 4, 100—103 (англ.)

Разработан способ получения монокристаллов Si, пригодного для изготовления диодов, детекторов и транзисторов, работающих при т-рах до 200°. Содержание Si в материале > 99,999%. Способ основан на восстановлении в кварцевом реакторе $SiCl_4$ парами Zn при 950°. При этом газообразные $ZnCl_2$, Zn и $SiCl_4$ удаляются, а Si отлагается в виде игольчатых кристаллов на дне реакционной камеры. Полученный мелкокристаллич. Si плавят и отливают в болванки диам. 18 *мм* и длиной 300—350 *мм* в атмосфере чистого инертного газа. Затем болванки подвергают зонной очистке, при которой примеси концентрируют в одном конце слитка, а затем удаляют. Из очищ. Si в спец. печах выращивают монокристаллы. В зависимости от требуемого типа проводимости в сверхчистый Si при 1430° вводят атомы элементов III группы периодической системы (*p*-тип) или V группы (*n*-тип), при этом добавляемые в-ва дозируются так, чтобы на 10^8 атомов Si приходился 1 атом постороннего элемента.

А. Борисенко

68019. **Обогащение марганцевых руд месторождения Уркут [Венгрия] химическим способом. Хорват** (Anreicherung des Manganerzes von Urkut auf chemischem Wege. Horváth Zoltán), Freiberger Forschungsh., 1957, B, № 23, 54—68 (нем.)

Результаты исследований по извлечению Mn из хвостов после промывки и гидроциклонирования пероксидных (или карбонатных) Mn-руд. Н. Клепцов

68020. **Обжиг и выщелачивание системы Ni_3S_2 — Cu_2S. Сообщение 1. О реакциях обжига. Кусима, Асано** (Kushima Isao, Asano Naraichiro), Нихон когё кайси, J. Mining and Metallurg. Inst. Japan, 1957, 73, № 828, 377—382 (японск.; рез. англ.)

Изучены р-ции обжига Cu-содержащих никелевых штейнов (Ш). На 3 искусственно приготовленных типовых образцах Ш исследованы различные превращения, происходящие при обжиге. Обнаружена заметная разница между результатами, полученными при обжиге Ш и искусственных смесей аналогичного состава. Это происходит благодаря тому, что в Ш первоначально выкристаллизовывающийся Cu_2S отделяется от Ni_3S_2 при измельчении и окисляется точно так же, как и отдельно Cu_2S; однако в эвтектике Cu_2S окисляется кристаллич. Ni_3S_2. Из резюме авторов

68021. **Действие повышенных дозировок пенообразователя на флотацию пирротина и сфалерита. Плаксин И. Н., Хажинская Г. Н.,** Докл. АН СССР 1957, 114, № 5, 1084—1086

Исследовано влияние различных дозировок пенообразователя (алкиларилсульфонат Na) при флотации сульфидов как при введении в пульпу собирателя, так и без него. Установлено, что при повышенных дозировках пенообразователь обладает коллектирующими свойствами.

Н. Ширяева

68022 П. **Способ получения металлического натрия. Орман, Шарович, Станечек, Пшипадло** (Sposób otrzymywania sodu metalicznego. Orman Marian, Szarowicz Tadeusz, Staneczek Jan, Przypadło Edmund) [Instytut Metali Nieżelaznych]. Польск. пат. 37185, 15.10.55

Предложен способ получения металлич. Na, основанный на термич. разложении Na_2CO_3 (I) при пониженном давлении. Высушенный I помещают в реторту вакуумной печи. Процесс продолжается 7 час. при 1100—1200° и давл. 10^{-2}—10^{-3} *мм* рт. ст. Пары Na конденсируются в воронкообразном холодильнике и стекают в

тигель, в котором затвердевают. Выход 70% от теоретического. Образующиеся во время р-ции CO_2 и O_2 удаляются системой вакуумных насосов.

С. Яворовская

68023 П. Установка карусельного типа для получения поваренной соли из морской воды и рассолов. Сакагути Токудзо, Като Цунэо, Ито Масанори, Хан Такудзо, Эгава Ивао, Сугино Ивао [Син Нихон Кагаку Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 32, 6.01.56

Установка во изменение пат. (РЖХим, 1958, 61516) состоит из 4 выпарных аппаратов, расположенных по окружности. Первые 3 аппарата в кольцевом цикле служат для выпарки, а последний выпарной аппарат служит кристаллизатором. Все аппараты по очереди проходят все стадии цикла.

М. Гусев

68024 П. Получение поваренной соли из морской воды солнечным выпариванием. Йосида Асадзиро. Японск. пат. 1334, 26.02.55

Морской берег очищают от обломков породы, гальки, мусора и приготовляют ровное или слегка покатое ложе из песка с размером песчинок ⩾ 0,5 *мм* и < 5 *мм*. На это ложе распыляют при хорошей солнечной погоде морскую воду из расчета на 1 *м*² площади 20 *см³/мин.* морской воды. Спустя несколько часов получают пленку соли толщиной 0,1 *мм*. Эту соль осторожно собирают в бунты и затем при помощи спец. установки соль очищают от возможной примеси песка. Приведена схема сепаратора для отделения соли от песка.

М. Гусев

68025 П. Установка для получения [поваренной] соли, состоящая из нескольких выпарных аппаратов. Вейсс (Salzgewinnungsanlage mit mehreren Siedegefässen. Weiss Ludwig) [Bayerische Berg-, Hütten- und Salzwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 963871, 16.05.57

Установка состоит из нескольких выпарных аппаратов, присоединенных к общей тепловой магистрали и общей линии подачи рассола. Линия подачи соединена с поплавковым регулятором уровня рассола в аппаратах. Все аппараты и сосуд с регулятором соединены между собой коммуникацией. На тепловой магистрали также имеется один общий регулирующий вентиль. Таким путем достигается согласованная работа всех аппаратов и исключаются частые нарушения в регулирующей схеме.

Л. Херсонская

68026 П. Автоматическая установка для получения поваренной соли из морской воды и рассолов. Кусака Тосио. Японск. пат. 1822, 19.03.55

Установка состоит из ряда выпарных аппаратов (ВА), в которых морская вода, а затем полученный из нее рассол испаряются путем распыления этих жидкостей в токе горячего сухого воздуха. Образующийся после испарения части воды рассол последовательно проходит все ВА, а затем поступает на вакуум-кристаллизатор с конвейерной лентой. Морскую воду, а также рассол (при последующих переходах от одного ВА к другому) перекачивают при помощи зубчатых насосов, которые подают эти жидкости в распылительные сопла, установленные внутри каждого ВА. Под каждым ВА установлен сборник для рассола. Вакуум в ВА поддерживается автоматич. постоянным (как и все остальные параметры и режим работы ВА) на уровне 300 *мм* рт. ст. В камеру вакуум-кристаллизатора, где поддерживают давл. 450 *мм* рт. ст., подают для сушки соли горячий воздух. Полученную сухую соль выводят из установки через спец. питатель.

М. Гусев

68027 П. Получение поваренной соли из морской воды и рассолов путем вымораживания под вакуумом. Накано Томонори. Японск. пат. 2872, 17.04.56

Морскую воду концентрируют распылением в резервуаре, находящемся под вакуумом. Охлажд. конц. р-р подают в другой резервуар, где происходит дальнейшее охлаждение. Затем этот охлажд. р-р подают снова в 1-й резервуар и весь цикл повторяют несколько раз. Часть воды, превратившуюся в лед (по мере охлаждения), удаляют. Получают конц. р-р NaCl, который отводят для дальнейшей обработки в выпарную установку.

М. Гусев

68028 П. Получение соли из морской воды периодическим вымораживанием с применением центрифуг. Идзумида, Кудзиро. Японск. пат. 33, 6.01.56

В барабан центрифуги помещают морскую воду и одновременно пускают внутрь центрифуги при ее вращении охлаждающий газ. При этом происходит вымораживание воды, которая выделяется в виде льда на стенках барабана центрифуги. Конц-ия солей в рассоле при этом повышается до 16° Bé. Скорость вращения барабана 100 об/мин. Продолжительность вымораживания 1 мин.

М. Гусев

68029 П. Способ удаления серной кислоты из водных растворов неорганических сульфатов. Бауман, Харрингтон (Process for removing sulfuric acid from aqueous solution of inorganic sulfates. Bauman William C., Harrington Donald F.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2738322, 13.03.56

Водный р-р сульфата (Zn, Na, Mg или другого металла), содержащий H_2SO_4, пропускают через анионообменную смолу (предпочтительно полученную из четвертичных аммониевых оснований) в SO_4-форме, причем H_2SO_4 поглощается, а смола переходит в HSO_4-форму. Для регенерации смолу промывают дистил. водой или водой, очищенной с помощью ионообменных смол. Пример. В стеклянную бюретку загружают 10 *мл* сильно основной смолы (I) (продукт р-ции $N(CH_3)_3$ и хлорметилированного сополимера, содержащего (в вес.%): стирола 87,5, арилэтилвинилбензола 4,5 и дивинилбензола 8). I была превращена в SO_4-форму обработкой 1%-ным водн. р-ром H_2SO_4 и промыта водой до нейтр. р-ции. Затем через I пропустили 50 *мл* водн. р-ра 0,194 н. $ZnSO_4$ и 0,0814 н. H_2SO_4 со скоростью 1 *мл/мин* и получили р-р, не содержащий H_2SO_4. Для регенерации смолы (на 97%) в SO_4-форму через I пропустили 1500 *мл* воды.

Г. Рабинович

68030 П. Композиция пищевой соли (хлористый натрий). Уолдо (Sodium chloride composition. Waldo Frank) [Columbia — Southern. Chemical Corp.]. Пат. США 2768899, 30.10.56

Новый состав пищевой соли, устойчивый к атмосферной влаге, получают, добавляя к кристаллич. NaCl стабилизирующую добавку в кол-ве 0,5—5 вес.% (~ 2 вес.%). Стабилизирующая добавка представляет собой осажденный тонкодисперсный (предельный средний размер частиц < 0,1 μ) порошок силиката Ca (I) состава $CaO(SiO_2)_x$, где $x = 2 \div 4$. Для получения I, добавляют р-р $CaCl_2$ к р-ру силиката Na и высушивают полученный осадок при 100—200°. Кол-во связанной H_2O в осажденном I 4—10 вес.% Уд. поверхность частиц I 10—150 *м²/г*. Стабилизированная соль сохраняется, не слеживаясь, продолжительное время во влажной атмосфере. В состав соли могут входить обычно добавки: KJ, NaJ и др.

Л. Херсонская

68031 П. Каталитический метод получения Cu_2O из смеси окислов Cu. Драпо, Джонсон (Catalytic process for preparing cuprous oxide from mixed copper oxides. Drapeau Joseph E., Johnson Paul D.) [The Glidden Co.]. Пат. США 2758014, 7.08.56

Техническую Cu_2O (I), содержащую 95—97% I, получают при 5—65° из пасты CuO, смеси окислов Cu или продуктов обжига Cu, металлич. Cu, кол-во которой эквивалентно стехиометрич. кол-ву CuO, в присутствии 10—30 вес.% воды и 0,5—5 вес.% катализатора $(NH_4)_2S_2O_8$ (II), щел. металла или их смеси

При восстановительной способности (ВС) пасты <95% (по отношению к I), предварительно повышают ВС до 95—105%. Пример. 908 *г* сухой смеси, содержащей 43,73% металлич. Cu (остальное CuO), имеющей ВС ~ 100%, смешивают без доступа воздуха с 110 *мл* воды и 27 *г* II, выдерживают 72 часа при комнатной т-ре, изредка встряхивая, фильтруют, остаток сушат при нагревании в неокислительных условиях. Продукт содержит 97,50% I и имеет ВС 98,5%. Приведены примеры.

Ю. Голынец

68032 П. **Производство хлорной извести на основе гидроокиси кальция, образующейся при сухой переработке карбида кальция. Михель, Трёндле** (Verfahren zur Herstellung von Chlorkalk unter Verwendung von bei der Calciumcarbidtrockenvergasung anfallendem Kalkhydrat. Michel Josef, Tröndle Franz) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ, 957565, 7.02.57

Гидроокись Ca (I), образующуюся при сухой переработке CaC_2 и содержащую ~ 88% $Ca(OH)_2$, активируют путем прокаливания при т-рах 600—1000°. Прокалку I проводят в токе воздуха или паров H_2O. Активации I способствуют добавки небольших кол-в (0,1—1 вес.%) в-в, выделяющих O_2 (перекиси, хлораты, перхлораты). После обработки I Cl_2 по обычной технологии получают хлорную известь с содержанием активного Cl ⩾40%.

Л. Херсонская

68033 П. **Способ получения боргидрида щелочного металла. Штейн, Мюллер, Йоппен** (Verfahren zur Herstellung von Alkaliborhydrid. Stein Vollprecht, Müller Jürgen, Joppen Rudolf) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ГДР, 12586, 25.01.57

Боргидрид щел. металла получают в две ступени. На 1-й ступени в присутствии боргидрида щел. металла процесс ведут по р-ции $6MeH + 2BX_3 = B_2H_6 + 6MeX$, причем BX_3 применяют в 5—15%-ном избытке. Полученный B_2H_6 направляют на 2-ю ступень, где он взаимодействует в ряде последовательно расположенных реакторов с суспензией гидрида щел. металла; кол-во MeH в 1-м реакторе недостаточно для связывания всего B_2H_6. Пример. К суспензии 1,5 молей тонкоизмельченного LiH в 100 *мл* абс. эфира, содержащей 0,06 моля $LiBH_4$, прибавляют 0,5 моля эфирата BF_3. Выделяющийся B_2H_6 через обратный холодильник вводят в 1-й сосуд 2-й ступени, в котором в 200 *мл* эфира содержится 0,4 моля LiH. Избыточный B_2H_6 направляют во 2-й сосуд, содержащий в 200 *мл* эфира 0,5 моля LiH.

Л. Херсонская

68034 П. **Способ приготовления боргидрида четырехзамещенного аммония. Брагдон** (Method for preparing quaternary ammonium borohydrides. Bragdon Robert W.) [Metal Hydrides Inc.]. Пат. США 2756259, 24.07.56

Насыщенный р-р гидроокиси тетраметиламмония (I) в метиловом или этиловом спирте или их смеси смешивают с насыщ. р-ром смеси боргидрида Na (II) с метилатом Na (III) в метиловом спирте. Боргидрид тетраметиламмония (IV) почти количественно осаждается из р-ра, содержащего **III.** Исходное кол-во I должно быть не меньше теоретически необходимого для связывания всего II, введенного в **IV.** Соотношение II и III в реакционной смеси отвечает соотношению этих компонентов, устанавливающемуся при взаимодействии гидрида Na с метилборатом.

Л. Херсонская

68035 П. **Способ разделения редкоземельных элементов. Ледерер** (Procédé de séparation des élements contenus dans les terres rares. Lederer Michael) [Centre National de la Recherche Scientifique]. Франц. пат. 1068504, 25.06.54 [Chimica, 1955, **31**, № 10, 392 (франц.)]

Редкоземельные элементы (РЗЭ) разделяют при помощи сочетания методов электрохроматографии с электрофорезом. Пористое тело пропитывают р-ром, содержащим РЗЭ, и в качестве электролита используют цитрат NH_4. Отделение ионов основано на их перемещении в электрич. поле.

Ю. Михайленко

68036 П. **Способ устранения примесей железа из соединений алюминия. Адамский, Бунтнер** (Sposób usuwania ze związków glinu zanieczyszczających je związków żelaza. Adamski Tadeusz, Buntner Edward) [Instytut Chemii Nieorganicznej]. Польск. пат. 35654, 15.04.55

Соединения Al очищают от соединений Fe, напр. Fe_2O_3, восстановлением их водородом, светильным газом, водяным газом и т. п. средствами при 250—1500° до металлич. Fe с последующим его хлорированием при т-ре >200° и возгонкой (напр., при 315°) полученного $FeCl_3$. Минер. сырье предварительно прокаливают для удаления воды при 600—1000°. Содержание Fe_2O_3 в боксите снижено описанным способом с 20 до 2%.

С. Яворовская

68037 П. **Составы из двойных галогенидов титана и щелочных металлов. Бреннер, Шерфи** (Alkali titanium halide compositions. Brenner Abner, Sherfey Joseph M.). [United States of America as represented by the Secretary of Commerce]. Пат. США 2765270, 2.10.56

Получены соединения Ti низшей валентности с эмпирич. ф-лой $M_aTi_bX_c$, где M — щел. металл (I) (Na, K, Li, Rb, Cs), а X — галоген (Cl, Br, J). Отношение $a:b:c = 1—1,5:1:4$. Титаногалогенидное соединение I образуется при р-ции между соответствующим I и добавляемым в избытке тетрагалогенидом Ti (II). Р-ция протекает в реакционной камере в инертной (свободной от влаги и O_2) атмосфере, при т-ре, превышающей т-ру плавления **I,** но не достигающей т-ры кипения (при атмосферном давл.) данного **II.** Процесс ведут при непрерывном измельчении массы до полного завершения р-ции. В зависимости от т-ры плавления **I,** т-ры кипения **II,** особенностей реакционной камеры и экономич. факторов, р-цию можно осуществить 4 способами: 1. **I,** в частности Na, смешивают с сухим органич. инертным р-рителем, в который затем при т-ре плавления Na добавляют небольшими порциями II, напр., $TiCl_4$. 2. Р-цию между I, напр. Li, и II проводят при комнатной т-ре, но при энергичном измельчении. 3. Р-цию между II, в частности LiJ_4 и I ведут без р-рителя при т-ре порядка 200°; в случае Li процесс протекает при комнатной т-ре. 4. Р-ция идет при т-ре, превышающей точки плавления обоих реагирующих компонентов. Полученный продукт отделяют от реакционной смеси путем испарения инертного р-рителя, если он применялся, или избытка **II,** а также путем отмывки летучим инертным р-рителем с последующим его испарением. Продукты р-ций — твердые, растворимые в воде кристаллич. соединения могут служить экономически доступным источником Ti^{3+}, а также использоваться для электролитич. выделения металлич. Ti.

Л. Херсонская

68038 П. **Аппарат для получения тугоплавких металлов. Келлер, Шоу** (Apparatus for producing refractory metals. Keller Douglas Vern, Jr, Shaw William Earl) [National Lead Co.]. Пат. США 2763480, 18.09.56

Аппарат для восстановления галогенидов Ti и Zr при помощи Mg или Na представляет собой цилиндрич. реторту (Р) с двумя фланцами. К верхнему фланцу присоединен конденсатор, охлаждаемый водой; к нижнему — приемник (П). Конденсатор снабжен крышкой с отверстиями для введения реагентов и для вакуумирования или подачи в Р инертного газа. Коммуникация вакуума (инертного газа) присоединена также к П. Внутреннее пространство Р отделено от П

сплошной перегородкой, имеющей, обычно в центре, одно отверстие для слива жидких продуктов р-ции. Несколько выше перегородки установлена съемная плита с перфорацией над сливным отверстием перегородки. Эта плита служит опорой для твердых продуктов р-ции (металлич. губки). В сливное отверстие вставлен съемный вкладыш (В) с дренажным отверстием. В дренажное отверстие В снизу входит холодильник типа труба в трубе (торец наружной трубы заглушен). За счет охлаждения холодильника возможно создавать солевую пробку в кольцевом канале между холодильником и внутренними стенками В. В другом варианте в отверстие В вставляется съемная пробка из металла, который плавится при т-ре, превышающей рабочую т-ру в Р. Р снабжена нагревателем.
Л. Херсонская

68039 П. Получение чистого карбида титана. Имаи Юноюки [Киндзоку дзайре канкюсётё]. Японск. пат. 6870, 27.09.55

К смеси $TiO_2 + C$ добавляют 0,1—0,0005% B или его соединений ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, H_3BO_3, BF_3) и нагревают до 2000—3000°. Для получения более устойчивого TiC к смеси могут быть добавлены в кол-ве до 0,5% V, Mo, W, Cr, Zr или их соединения ($MoCl_2$, Na_2MoO_4, H_2MoO_4, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, ZrO_2, Cr_2O_3 или их смеси). Все это плавят и получают TiC с небольшим содержанием графита (< 2%), в то время как TiC, получаемый обычным путем, добавлением к TiO_2 углерода, содержит 15,5% графита. Примеры. $TiO_2 + C + 1,5\%$ $ZrO_3 \to TiC + 10,1\%$ графита; $TiO_2 + C + 1\%$ $Mo \to TiC + 3,5\%$ графита; $TiO_2 + C + 0,04\%$ $B \to TiC + 1,63\%$ графита; $TiO_2 + C + 0,15\%$ $B \to TiC + 0,85\%$ графита; $TiO_2 + C + 0,075\%$ $B_2O_3 + 0,5 \div 2,0\%$ $Cr_2O_3 \to TiC + 1,0 \div 1,6\%$ графита; $TiO_2 + C + 0,075\%$ $B_2O_3 + 1,0 \div 1,5\%$ $V_2O_3 \to TiC + 1,3 \div 2\%$ графита. В. Зломанов

68040 П. Способ получения четыреххлористого титана. Ма, Мишо (Perfectionnements à la préparation de tétrachlorure de titane. Mas Robert, Michaud André) [Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse]. Франц. пат. 1120230, 3.07.56

Выходящие из печи продукты, получаемые при хлорирующем обжиге, содержащие $TiCl_4$ (I) и ряд твердых примесей, направляют в нижнюю часть теплообменника, где они орошаются жидким I (при 70—130°), поступающим противотоком сверху. Кол-во I, для орошения, подбирают таким образом, чтобы I, вытекающий из нижней части теплообменника, содержал ⩽ 30—40% твердых примесей, от которых освобождаются перегонкой I. Часть полученного I опять направляется в теплообменник в качестве оросителя.
Ю. Михайленко

68041 П. Непрерывнодействующая установка для дистилляции четыреххлористого титана. Китахара Горо, Окамура, Синдзи [Дайдо кохацу кабусики кайся]. Японск. пат. 4876, 15.07.55

Установка имеет 2 параллельно расположенных, соединенных между собой резервуара для удаления из $TiCl_4$ примесей V. Жидкий $TiCl_4$ в левом резервуаре подогревается при помощи печи. В этот резервуар по трубопроводу поступает агент, способствующий удалению V из $TiCl_4$ (H_2S или порошок меди); при этом $VOCl_3$ переходит в нелетучее состояние и выпадает из $TiCl_4$ вместе с Fe. Отходящие газы, которые не могут быть использованы (Cl_2 (газ) и $COCl_2$), удаляются из противоточного конденсатора, а $SiCl_4$ охлаждается в конденсаторе и возвращается обратно в резервуар. Спустя некоторое время подогревание левого резервуара прекращают и начинают подогревать правый резервуар. Р-р из левого резервуара по трубопроводам поступает в трубопровод выпарного аппарата и далее в отстойник, где из него выпадает осадок примесей. Затем чистый р-р подогревается в нагревателе, поднимается вверх и поступает в испаритель выпарного аппарата. Здесь часть жидкости испаряется, а неиспарившаяся жидкость вновь по трубе поступает обратно в отстойник. Пар, выходящий из испарителя, состоит из смеси чистых, не содержащих примесей паров $TiCl_4$ и $SiCl_4$. Эта смесь поступает в дистилляционную колонну с дефлегматором, где происходит разделение $TiCl_4$ и $SiCl_4$.
М. Гусев

68042 П. Способ получения цианамида свинца. Шмидт, Грегор, Гуци, Рёвер (Verfahren zur Herstellung von Bleicyanamid. Schmidt Werner, Gregor Ulrich, Guzy Ernst, Roever Wilhelm) [Duisburger Kupferhütte]. Пат. ФРГ 956219, 17.01.57

Цианамид свинца получают обработкой р-ров, содержащих свинец, рассчитанным кол-вом NaOH (1 моль на 1 *г-атом* Pb), после чего образовавшуюся суспензию $PbCl_2 \cdot Pb(OH)_2$ (I) приводят во взаимодействие с водным р-ром $NaHCN_2$. Пример. 80 вес. ч. технич. $CaCN_2$ обрабатывают при 18—20° 1000 вес. ч. воды с добавлением 5 вес. ч. $Zn(OH)_2$ или $PbCN_2$ (для осаждения сульфидной серы), фильтруют или декантируют, прибавляют к полученному р-ру $Ca(HCN_2)_2$ соду (1 моль на 1 моль $CaCN_2$), отфильтровывают и промывают осадок $CaCO_3$. Приготовленный р-р $NaHCN_2$, содержащий 14 *г/л* N_2, прибавляют при 30° и энергичном размешивании к суспензии I (170 *г/л* Pb), размешивают 1 час, затем осадок $PbCN_2$ отфильтровывают, промывают и сушат.
О. Черницо

68043 П. Концентрирование минералов. Холлингсуэрт (Concentration of minerals. Hollingsworth Clinton A.) [Smith-Douglass Co., Inc.]. Пат. США 2753045, 3.07.56

Флотационная машина пневматич. типа для крупных, шламообразующих руд (напр., фосфатных) имеет удлиненную неглубокую камеру с пористым дном, через которое в пульпу поступает тонкодиспергированная вода, создающая прослойку между дном камеры и потоком пульпы. Перемешивание пульпы происходит в результате подачи воздуха под давлением через систему трубопроводов, выход которых расположен у дна камеры. Реагенты подают через спец. отверстия в камере. Обесшламливание может производиться в той же машине, в головную часть которой не подают ни воздух, ни реагенты.
Л. Барский

68044 П. Способ и установка для непрерывного производства хлорсульфоновой кислоты. Ауэрхан, Тихий (Způsob a zařízení na nepřetržitou výrobu kyseliny chlorsulfonové. Auerhan Jaroslav, Tichý Viliam). Чехосл. пат. 83911, 1.05.55

Хлорсульфоновую к-ту получают непрерывно в двух последовательных ступенях — цилиндрич. колоннах (К) с керамич. кольцами, расположенных одна над другой. В верхней К циркулирует смесь $SO_3 + ClSO_3H$, стекающая сверху вниз и охлаждаемая вне К в воздушном холодильнике. Противотоком к этой смеси пропускают избыток чистой HCl (газ), который сначала проходит в нижнюю К, затем — в верхнюю. Избыточный HCl (газ) из верхней К в отдельном реакторе вводят в р-цию с жидким SO_3 и за счет тепла р-ции в теплообменнике нагревают HCl (газ), подаваемый в нижнюю К. Продукт р-ции — хлорсульфоновую к-ту собирают в сборнике под нижней К. Приведена технологич. схема.
И. Елинек

68045 П. Способ получения устойчивых растворов роданистоводородной кислоты и (или) кислых растворов роданидов, пригодных для целей дезинфекции. Вейднер (Verfahren zur Herstellung von zu Desinfektionszwecken geeigneten haltbaren Lösungen von Rhodanwasserstoffsäure und/oder von sauren Lösungen der Rhodanide. Weidner Edmund) [Ca-

tharina Weidner, geb. Ratjen]. Пат. ФРГ 964092, 16.05.57

К конц. р-рам HCNS или кислым р-рам роданидов прибавляют пропиловый или изопропиловый спирт, предотвращающий полимеризацию этих р-ров и увеличивающий их устойчивость. В частности, 129 *г* $Ba(CNS)_2$ растворяют в 800 *мл* 12,5%-ного изопропилового спирта и к р-ру при перемешивании добавляют 200 *мл* 25%-ной H_2SO_4. После отделения $BaSO_4$ остается $\sim$6%-ный р-р HCNS, который после разбавления водой может успешно применяться как дезинфицирующее средство. Л. Херсонская

68046 П. Способ получения окиси молибдена из молибденита. Ольшак, Козильский, Францкий (Sposób otrzymywania tlenku molibdénu z molibdenitu. Olszak Feliks, Kozielski Józef, Francki Ryszard) [Instytut Metalurgii im. Stanisława Staszica]. Польск. пат. 37122, 15.10.55

Предложен способ получения MoO_3 из молибденовой руды (МР), содержащей $\sim$80% MoS_2. МР смешивают с 6—10% песка, SiO_2 которого связывает щел.-зем. металлы, препятствуя образованию сульфатов. Смесь обжигают при 600—700° (650°). Обжиг производится при перемешивании в регулируемом токе воздуха. С. Яворовская

68047 П. Составы, содержащие двуокись хлора, и способ их приготовления. Вильямсон, Хампел (Chlorine dioxide containing composition and process for manufacture thereof. Williamson Hilding V., Hampel Clifford A.) [Cardox Corp.]. Пат. США 2768877, 30.10.56

ClO_2, разб. воздухом до конц-ии 14—23%, пропускают через воду, охлажденную до 0—5°. В насыщ. р-р ClO_2 вносят несколько небольших кусочков твердой CO_2 для инициирования кристаллизации $ClO_2 \cdot nH_2O$, где $n = 10 \div 13$. После отделения избытка воды на фильтре через массу кристаллов пропускают ClO_2, разб. воздухом до конц-ии 16,5—17,9%, для конверсии полученного гидрата ClO_2 в декагидрат. Кристаллы последнего прессуют в блоки, которые охлаждают до —20° и погружают в воду с т-рой 1°, причем на поверхности блоков образуется ледяная корка толщиной 1,6—6,4 *мм* (3,2 *мм*). Блоки содержат 10—25% (15—17%) ClO_2 в виде кристаллов декагидрата и замороженного насыщ. водн. р-ра ClO_2; для предупреждения взрыва они не должны содержать жидкой ClO_2. Их можно транспортировать и хранить продолжительное время при т-ре $< 0°$. Г. Рабинович

68048 П. Способ каталитического окисления хлористого водорода для получения хлора. Джонсон, Чернявский (Catalytic hydrogen chloride oxidation process to produce chlorine. Johnson Ava J., Cherniavsky Alexander J.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2746844, 22.05.56

HCl-газ окисляют O_2 или O_2-содержащим газом при 200—400° (225—300°) в псевдоожиженном слое хлорида металла с переменной валентностью (предпочтительно Cu). Окисление целесообразно проводить в присутствии органич. в-ва Cl-акцептора, быстро реагирующего с образующимся Cl_2, напр. C_2H_4 или его гомологами, газообразными при обычных условиях. Смесь газов после р-ции, содержащую $C_2H_4Cl_2$, пары H_2O и немного Cl_2, HCl и унесенный катализатор, быстро охлаждают в скруббере, орошаемом холодной HCl (к-той), которая вместе с катализатором возвращается в реактор (в нескольких точках) для отвода тепла р-ции; дополнительное регулирование т-ры в реакторе производится циркуляцией катализатора 0,25—5% в 1 час от его общего веса. Газы из скруббера через холодильник для конденсации $C_2H_4Cl_2$ поступают в сепаратор, где $C_2H_4Cl_2$ отделяется от HCl (к-та) и газов (Cl_2 и инертных). Часть к-ты возвращается в скруббер, а остальная — направляется в колонну для экстрактивной дистилляции HCl, напр. с помощью 55%-ного р-ра $CaCl_2$. Безводн. HCl возвращается в реактор. При окислении HCl в отсутствие C_2H_4, из сепаратора получают Cl_2-газ (продукт) и HCl (к-та). Пример. При контактировании газовой смеси (0,5 *кг*) $O_2 : HCl : C_2H_4 = 1 : 3$, $3 : 1{,}65$ с катализатором — Cu-хлорид на глиноземе (1 *кг/час*) при 288° и $\sim$ 1 *ата* получена газовая смесь, содержавшая (в %): органич. хлоридов (главным образом $C_2H_4Cl_2$) 16,2, H_2O 72, HCl 8,8, а также 0,5 катализатора. Эту смесь охлаждали HCl (к-та) до 115°; к-ту, содержавшую 19,2% HCl и 1,6% твердого катализатора, возвращали в реактор; газы охлаждали до $\sim$ 38°, а затем отделяли в сепараторе органич. хлориды, содержавшие 95 мол. % $C_2H_4Cl_2$, общий выход которого составлял 90,7% и 97,7%, считая на C_2H_4 и HCl соответственно. Приведена схема. Г. Рабинович

68049 П. Способ получения соляной кислоты поглощением хлористого водорода из газов. Йохансен, Кунцер, Лёйтерт, Витман (Verfahren zur Gewinnung von Salzsäure durch Absorption von Chlorwasserstoff aus Gasen. Johannsen Adolf, Kunzer Werner, Leutert Fritz, Wittmann Georg) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1001672, 11.07.57

Дополнение к патенту ФРГ 960005 (РЖХим, 1958, 61533). При содержании в газовой смеси HCl < 6 об. % в качестве абсорбента применяют к-ту, содержащую < 15% HCl. Напр., при содержании в газе 0,52% HCl применяли 3%-ную к-ту, а при 5,6% HCl — 5%-ную к-ту и получали соответственно 31,5- и 32%-ную к-ту. Г. Рабинович

68050 П. Способ очистки галоидоводородов, содержащих свободный хлор. Якобовский, Зенневальд (Verfahren zur Reinigung von freies Halogen enthaltenden Halogenwasserstoffen. Jacobowsky Armin, Sennewald Kurt) [Knapsack-Griesheim A.-G.]. Пат. ФРГ 961256, 4.04.57

Галоидоводороды (I) очищают от свободного Cl_2 посредством пропускания загрязненного I через насыщ. р-р Cu_2Cl_2, при этом свободный Cl_2 связывается в $CuCl_2$. Пример. В реакционную башню, которая содержит р-р 490 *г* или 5 молей Cu_2Cl_2 в 2000 *г* 25%-ной HCl (к-та) снизу вводят 500 *л* HCl (газ), загрязненного хлором (0,2 *г/л*). Вверху башни получают HCl, свободный от Cl_2. Способ очистки дает возможность использовать I, получающиеся при галоидировании органич. соединений. В. Семенова

68051 П. Метод извлечения галогенов. Томсен (Method of extracting halogens. Thomsen Alfred M.). Пат. США 2737449, 6.03.56

Для извлечения Br из морской воды ее насыщают Cl_2 из расчета 1 вес. ч. Cl_2 на 2 вес. ч. Br. Затем добавляют $Ca(OH)_2$ или прокаленный доломит и осаждают весь находящийся в воде Mg. Образующийся осадок $Mg(OH)_2$ полностью адсорбирует Br_2. Осадок отделяют от р-ра и смешивают с SO_2 и получают $MgBr_2$, который извлекают из осадка промыванием водой. К. Сакодынский

68052 П. Способ обработки материалов, содержащих никель и железо. Манк (Processes for treating materials containing nickel and iron. Mancke Edgar B. [Bethlehem Steel Co.]. Пат. США 2746856, 22.05.56

Для выделения Ni и Co из окисных Fe-руд (Р), в частности, Мейерийской Р ($\sim$ 54% Fe; $\sim$ 1,0% Ni; $\sim$ 2,2% Cr; $\sim$0,15% Co; $\sim$0,5% Mn; $\sim$5,0% SiO_2 и $\sim$ 10,0% Al_2O_3), размолотую (—65 меш) Р подвергают частичной сушке при т-ре $\leqslant 150°$, после чего обрабатывают ее 10—70%-ным (22—70%-ным, по весу) водн. р-ром HNO_3. К-ту берут в кол-ве, стехиометрич. необ-

ходимом (или 1,15—2,5 кратный избыток) для растворения Ni, CO, Mn и Al и недостаточном для растворения основной массы Fe, что составляет 0,4—1,2 *т* на 1 *т* прокаленной Р. Полученную суспензию подают в автоклав (А) и обрабатывают при перемешивании под давл. ~28 *ати* и т-ре 155—340° (195—230°). При этом вода и к-та должны оставаться в жидкой фазе. Выдержка смеси в А должна быть достаточна для перевода в нитраты и для растворения Ni, Co и других спутников Fe. Образующиеся частично нитраты Fe неустойчивы и разлагаются в А с выделением в осадок гидроокиси Fe и освобождением к-ты. Практически свободный от Ni (до 0,033%) и богатый Fe осадок отделяют от р-ра и тщательно промывают. Р-р, содержащий Ni и Co, упаривают, и полученный материал разлагают в печи, выделяя окислы Ni и Co, а также улавливая окислы N. Л. Херсонская

68053 П. Метод изготовления *p-n*-контакта в германии *n*-типа. Д и т р и к (Method of forming p-n junctions in n-type germanium. D i t r i c k N o r m a n H.) [Radio Corp. of America]. Пат. США 2761800, 4.09.56

Для изготовления полупроводниковых контактных элементов с *p-n* запирающим слоем, в частности полупроводниковых выпрямителей, германиевую полупроводниковую (*n*-типа) пластинку (П) (уд. сопротивление 0,5—5 *ом/см*) величиной 3 × 3 × 0,25 *мм* предварительно протравливают, уменьшая одновременно ее толщину до ~0,12 *мм*. Затем часть поверхности этой П покрывают флюсом (Ф) — в-вом или смесью в-в, разлагающихся с выделением HCl при т-ре < 325°. Покрытую Ф часть поверхности контактируют с заранее приготовленным электродом (Э) и нагревают до т-ры (обычно 250—325°), при которой идет термич. диссоциация Ф, превышающей точку плавления Э. Продолжительность нагрева 1—5 (1) мин. В качестве Ф используют NH_4Cl, N_2H_4HCl, смесь NH_4Cl с N_2H_4HCl или N_2H_4HBr или другие хлориды типа $CH_3(CH_2)_{11}NH_2HCl$, $C_{10}H_7NH_4HCl$, $C_6H_5NH_2HCl$ и т. п. Э представляет собой проволоку диам. ~0,4 *мм* из индиевого сплава, содержащего 0,2—0,5% Zn (в частности, Э содержит 0,31 *мг* In и 0,0033 *мг* Zn). Сплавление In с Ge происходит в присутствии $ZnCl_2$, образующегося в результате р-ции между HCl, выделившемся из Ф, и Zn — Э. Аналогичным образом могут быть изготовлены транзисторы — при сплавлении германиевой П с двумя Э. Л. Херсонская

68054 П. Способ образования изолирующего покрытия на стали и состав этого покрытия. П е р р и (Method of forming insulating coat on steel and composition therefor. P e r r y P a u l E.) [Allegheny Ludlum Steel Corp.]. Пат. США 2753282, 3.07.56

Изолирующие покрытия на поверхности, применяемой для электротехнич. целей (содержащей Si), получают на основе пленок р-ра $MgH_4(PO_4)_2$ (I), CrO_3 (II), $NH_4H_2PO_4$ (III). Нанесение жидких пленок осуществляют путем разбрызгивания р-ра, погружением в р-р или при прокатке. Затем производится обжиг при 425—535°. Получаемые покрытия прочно связаны с поверхностью и не разлагаются при нагреве до 870°. Рекомендуемый состав р-ра в вес. частях на 100 вес. ч. воды: I 5—25 (10), II 1—3 (1), III 10—40 (20) или I 20—50 (20), II 2—5 (2), III 40—90 (40) или I 30—75 (30), II 3—6 (3), III 60—135 (60); 1-й состав для нанесения любым методом; 2-й — для нанесения при прокатке и 3-й — для нанесения при повышенных т-рах (до 93°). Л. Херсонская

См. также: Осушка ацетилена карбидом кальция 67698

УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

68055. О жидком азотном удобрении. Л и Х о н Г у, Хвахак ка хвакак коноп, Ж. химии и хим. пром-сти, 1958, 2, № 1, 48—54 (кор.)

68056. Растворение апатита в фосфорной кислоте, частично нейтрализованной магнием (в растворах системы MgO—P_2O_5—H_2O). К р а с н о в К. С., Ж. прикл. химии, 1958, **31**, № 3, 345—352

Исследования скорости растворения апатита в р-рах H_3PO_4, частично нейтрализованной Mg, при 25° показали, что константа скорости растворения, рассчитанная по ур-нию Щукарева — Нернста, не сохраняет постоянства и зависит от степени нейтр-ции к-ты Z, проходя через максимум при содержании 2—3% MgO в к-те. Обсуждаются возможные объяснения этого явления. Исследования зависимости скорости растворения апатита от содержания P_2O_5 в р-рах с постоянной *Z* при 25° показали, что скорость максимальна при содержании 25—30% P_2O_5 в жидкой фазе. Е. Бруцкус

68057. Аммонизация суперфосфата аммиакатами. Н а б и е в М. Н., Ф а р м а н о в З. Н., В и ш н я к о в а А. А., Узб. химия ж., Узб. хим. ж., 1958, № 1, 7—14 (рез. узб.)

Исследован процесс аммонизации суперфосфата (I), полученного из фосфоритов Каратау, р-ром, содержавшим (в %): N (общ.) 37,3, NH_3 21,3, NH_4NO_3 56,6, H_2O 21,2. Получен продукт с хорошими физ. свойствами, в значительном кол-ве в виде гранул, с содержанием до 7,4% N без ретроградации P_2O_5 усвояемой и с весовым отношением N : P_2O_5 до 1 : 1,6. При аммонизации, I NH_3 (газ) в присутствии 2% стабилизатора $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ можно довести содержание N в продукте до 4,5%; при дальнейшем повышении содержания N резко падает содержание P_2O_5 усвояемой. Увеличение нормы H_2SO_4 при разложении фосфорита не дает положительных результатов: при аммонизации I, приготовленного с нормой $H_2SO_4 \geq 125\%$, содержание N можно повысить только до 5,7%; кроме того, требуется предварительная сушка исходного I, без которой получается кашеобразный продукт. Библ. 14 назв. Е. Бруцкус

68058. Влияние магниевых соединений на физико-химические свойства простого и аммонизированного суперфосфата из фосфоритов Каратау. В и ш н я к о в а А. А. В сб.: Материалы объедин. научн. сессии по хлопководству. Т. I. Ташкент, Госиздат УзССР, 1958, 416—418

Обзор работ автора и др. исследователей. Е. Бруцкус

68059. Аммонизированные суперфосфаты из фосфоритов Каратау и апатита, их состав и усвояемость. Б а б е н к о Н. В., Научно-техн. информ. бюл. Научн. ин-т по удобр. и инсектофунгицидам, 1957 (1958), № 9, 74—89

Приведены данные о хим. составе аммонизированных простых суперфосфатов (I), полученных из апатита и из фосфорита Каратау, и аммонизированного двойного I, полученного из апатита. Установлено, что при длительном хранении высокоаммонизированных I происходит некоторая ретроградация усвояемой P_2O_5. Аммонизированные I при внесении вместе с семенами не оказывают отрицательного влияния на всхожесть семян при 24-часовом тесном контакте семян и удобрений. Вегетационные опыты показали, что аммонизированные простые I умеренной степени аммонизации (до 2—3%) и аммонизированный двойной I эффективны на всех почвах. Гранулированные аммонизированные I оказывают влияние на урожай в зависимости от почвенных условий. Е. Бруцкус

68060. Использование редких земель при производстве нитрофоса из кольского апатита и азотной кислоты. Ман (Valorificarea pămînturilor rare la fabricarea nitrofosului din apatită de Kola şi acid azotic. Man Marinela), Rev. chim., 1957, 8, № 9, 571—573 (рум.)

Лабораторные опыты по разложению апатита HNO_3 показали, что наибольшее кол-во редких земель (РЗ) переходит в р-р при 20%-ном избытке HNO_3 по отношению к стехиометрич. норме. Получаемый в этих условиях р-р (160 *г/л* P_2O_5) подвергался обесфториванию и затем — нейтр-ции NH_3 (газ) в смеси с воздухом, в соотношении 1 : 1. При достижении заданного pH образующуюся суспензию охлаждали до 30—35° и расфильтровывали. Показано, что при нейтр-ции pH оказывает решающее влияние на содержание РЗ в осадке, которое колеблется от 5,1 при pH 2 до 37,25 при pH 0,4. Степень осаждения РЗ растет с повышением pH и колеблется между 32% при pH 0,4 и 88,4% при pH 2. Выход осадка и конц-ия окислов РЗ в осадке обратно пропорциональны друг другу. Скорость фильтрации растет с pH нейтр-ции вследствие увеличения кол-ва дикальцийфосфата, который при высоких pH выпадает вместе с РЗ. Дальнейшие опыты по осаждению РЗ производили при pH 1,2. Полученные осадки растворяли в HCl и обрабатывали горячей щавелевой к-той. После прокаливания образующихся оксалатов при 900—1000° был получен продукт следующего состава (в %): CeO_2 56,14, $(La, Pr, Nd)_2O_3$ 36,26, CaO 4,2, Fe_2O_3 1,1 и SiO_2 1,2. Вторичное растворение и осаждение с помощью NH_3 привело к получению продукта с содержанием 99,8% окислов РЗ. Расчеты показали, что использование окислов РЗ при произв-ве нитрофоса позволит снизить стоимость удобрений на 40%.

Я. Матлис

68061. Влияние способа приготовления и содержания водорастворимой P_2O_5 в нитрофосфатах на усвояемость их просом в вегетационных опытах. Хокс, Фрид (Effect of preparation method and water solubility of nitric phosphates on uptake by millet in greenhouse culture. Hawkes G. R., Fried Maurice), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 11, 844—848 (англ.)

Нитрофосфаты с одинаковым содержанием цитратно- и водорастворимой P_2O_5 были приготовлены 3 способами: разложением природного фосфата HNO_3, смешением $NH_4H_2PO_4$, NH_4NO_3 и $CaHPO_4$ в виде пульпы и смешением этих же компонентов в сухом виде. Вегетационные опыты показали, что агрохим. эффективность в значительной степени зависит от содержания водорастворимой P_2O_5 в нитрофосфате, приготовленном по 1-му способу, однако большое значение имеет также и способ приготовления нитрофосфата. Библ. 9 назв.

Е. Бруцкус

68062 П. Получение фосфорных удобрений и никелевого штейна из природного фосфата и гарниерита или латерита, содержащих никель и окись магния. Мураяма Хин, Фудзимори Масадзи [Сумитомо киндзоку кодзан кабусики кайся]. Японск. пат. 5057, 23.07.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 21, 16265 (англ.)]

При плавлении Ni-руды (100 ч.), содержащей 3,1% Ni, природного фосфата (115 ч.), содержащего 35,74% P_2O_5, и сульфидной руды (32 ч.) получили Р-удобрение, содержащее (в %): CaO 29,61, MgO 12,63, SiO_2 25, 59, P_2O_5 общей 18,72, P_2O_5 лимоннорастворимой 18,35 и Ni-штейн, содержащий (в %): Ni 23,16, Fe 46,98, S 21,65, P 2,22.

Г. Рабинович

68063 П. Получение никелевого штейна и фосфорных удобрений из руд, содержащих кремнезем, окись магния и никель, и из природного фосфата. Мориама Хин, Фудзимори Масадзи [Сумитомо киндзоку кодзан кабусики кайся]. Японск. пат. 5058, 23.07.55

При плавлении руд, содержащих SiO_2, MgO и Ni, с природным фосфатом в качестве флюса и в-ва, образующего штейн, применяют Na_2SO_4 или смесь Na_2SO_4 с $CaSO_4$ с добавкой в случае необходимости SiO_2. Получают Ni-штейн и расплавленный шлак. Последний подвергают мокрому размолу, охлаждают и получают Р-удобрение.

Г. Рабинович

68064 П. Способ использования пыли с фильтров доменных печей. Цилер (Verfahren zur Nutzbarmachung von Hochofen-Filterstaub. Zieler Hans) [Administration-Séquestre des Röchling'sche Eisen- und Stahlwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 958026, 14.02.57

Доп. к пат. (РЖХим, 1957, 48490). Из пыли фильтров доменных печей прессуют непосредственно на месте выделения или, во всяком случае, избегая ее долгого хранения на воздухе, шарики или таблетки. Прессование производится на воздухе, и материал увлажняется водой. Присутствующий в пыли металлич. Zn окисляется O_2 и H_2O, и выделяющееся при этом тепло способствует высушиванию и затвердеванию таблеток. Таблетки в дальнейшем перерабатываются на калийное удобрение или (и) цинк.

Л. Херсонская

См. также: Использование промышленных сточных вод в сельском хоз-ве 67916. Определение аммиачного азота в удобрениях методом титрования 67301

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редакторы *В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

68065 П. Люминесцентный материал из пирофосфата кальция. Крин (Calcium pyrophosphate phosphor. Chrien Robert E.). [General Electric Co.]. Пат. США 2765281, 2.10.56

При введении Na в $Ca_2P_2O_7$, активированный Sb или Sb и Mn, значительно повышается поглощение последним УФ-света 2537A, повышается квантовый выход люминесценции, и яркость свечения увеличивается в ~2 раза. Возможно вводить другие элементы или же замещать частично Ca. Оптимальные кол-ва вводимого Na 1—10 атомов на 100 атомов Ca, Sb 0,4—6,5 атомов на 100 атомов Ca + Na и отношение молей $(CaO + Na_2O + Sb_{1/2}O) : P_2O_5 = 1,9 \div 2,0$. При замене части Ca на какой-либо металл (M) (Cd, Ba, Sr, Zn, Mg), отношение атомов M : Ca должно быть $\leqslant 1,5$ Шихту составляют либо смешением $CaHPO_4$ или $Ca_2P_2O_7$ с NaCl или Na_2CO_3, Sb_2O_3, $(NH_4)_2HPO_4$ и $MnCO_3$; либо смешением суспензии $CaCO_3$, Na_2CO_3 и активаторов с р-ром H_3PO_4. Шихту прокаливают в закрытых тиглях при 700—1000° от 15 мин. до нескольких часов. Напр., $(Ca, Na_2)_2P_2O_7 : Sb$ готовят, смешивая 145 *г* $CaHPO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$, 7,9 *г* $(NH_4)_2HPO_4$, 1,3 *г* Na_2CO_3 и 2,1 г Sb_2O_3 в шаровой мельнице 5—60 мин. Шихту просеивают, прокаливают в кварцевом тигле 45 мин. при 825°. Состав $(Ca, Na_2)_2P_2O_7 : Sb, Mn$ с розоватым свечением готовят, смешивая 145 *г* $CaHPO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$, 13,2 *г* $(NH_4)_2HPO_4$, 1,3 *г* Na_2CO_3, 2,1 *г* Sb_2O_3 и 4,75 *г* $MnCO_3$ в шаровой мельнице. Шихту просеивают в тех же условиях.

Б. Гугель

68066 П. Люминесцентные составы. Отани Синкити, Ториу Йосиро [Дайнихон торё кабусики кайся]. Японск. пат. 522, 28.01.56

Смешивают две или более комплексных соли пирофосфатной к-ты и Ca, Sr, Ba, Cd; в качестве активатора берется Sb или Mn или их смесь. Такой люминесцентный состав (ЛС) весьма прост в изготовлении,

дешев, дает свечение любого цвета (за исключением красного и зеленого). Кроме того, при комбинации двух и более ЛС, изготовленных настоящим методом, можно получить ЛС, излучающие белый и дневной свет. ЛС $(Ba \cdot Cd)_2P_2O_7/Sb$ светятся мягким желтым светом и могут быть использованы вместо ЛС (ZnBe)-SiO_3/Mn, которые в настоящее время запрещены в США и Японии вследствие токсичности Be. ЛС $(Ca \cdot Cd)_2P_2O_7/Sb$ светятся голубым светом и могут заменить собой ныне используемые ЛС $CaWO_4$, а ЛС $(Ca \cdot Sr)_2P_2O_7/Sb$, светящиеся белым светом, могут быть использованы вместо ЛС $MgWO_4$, что в обоих последних случаях даст возможность отказаться от использования дорогостоящего W и сделать ЛС более экономичными. Патентуемые ЛС пропускают УФ-лучи длиной 2537 А. Приведены ЛС. В. Зломанов

68067 П. Чувствительный к радиации сульфат стронция и дозиметры, в которых его применяют. Шулман, Гинтер (Radiation sensitive strontium sulfate and dosimeters employing same. Schulman James H., Ginther Robert J.) [The United States of America as represented by the Secretary of the Navy]. Пат. США 2757291, 31.07.56

Предложен чувствительный материал (ЧМ), высвечивающийся под действием рентгеновских и γ-лучей. ЧМ представляет собой сульфат Sr, в кристаллич. решетку которого введен в кол-ве ~0,01—5 мол. % (1 мол. %) сульфат щел. металла, напр. Na_2SO_4, K_2SO_4 (или их смесь 1 : 1). Предпочтительно применение Na_2SO_4. Для получения ЧМ смешивают тонкие порошки чистых (загрязнение галогенами или ионами 3-валентных металлов должно быть исключено) сульфатов Sr и соответствующего щел. металла (рекомендуют обрабатывать $SrSO_4$ р-ром Na_2SO_4 и затем выпаривать воду). Смесь после удаления воды прокаливают при 800—1300°, что способствует диффузии Na_2SO_4 в решетку $SrSO_4$. В наиболее простом варианте дозиметра тонкий слой ЧМ наносится в виде мелкого порошка на поверхность плотного материала. Свечение под действием рентгеновского и γ-излучения наблюдают при этом визуально. В более усовершенствованном варианте мелкие частицы ЧМ диспергируют в прозрачном твердом теле, имеющем 2 плоские параллельные поверхности. Кол-во ЧМ может колебаться в пределах от 1 до 80% к весу прозрачного материала. ЧМ может быть также диспергирован в прозрачной жидкости, заключенной в плоскодонную трубку из прозрачного материала. В верхнем торце трубка снабжена плоским прозрачным окошком, через которое наблюдается интенсивность возникающего свечения. Показатель преломления (1,624—1,627) прозрачной среды (твердой или жидкой) в дозиметрах выбирается в соответствии с видом ЧМ. Л. Херсонская

68068 П. Люминесцентные материалы (Phosphors) [Westinghouse Electrical International Co.]. Англ. пат. 733145, 6.07.55

Основанием люминесцентного материала (ЛМ) служит ортофосфат или пирофосфат Ca или Sr или их смеси и галогениды Ca и Sr. Активаторами служат Mn и Sb. Кроме того, в ЛМ вводят 0,05—0,4% одного из следующих элементов: Al, Ba, Cd, Cs, Mg, Pb, Tl, Zn. Отношение числа атомов металлов, связанных в виде фосфатов, к числу атомов металлов, связанных в виде галогенидов, равно 17 : 15. Приведены исходные материалы для составления шихты и режим прокалки. Ca и Sr вводят в виде кислых фосфатов, карбонатов и хлоридов, а Sb в виде окиси или антимоната Ca или Sr. Б. Гугель

68069 П. Получение сульфата бария для рентгенографии. Йосида Исао. Японск. пат. 9315, 21.12.55

Смешивают р-ры $BaCl_2$ и $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, полученный $BaSO_4$ промывают водой и удаляют излишек NaCl и $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Пасту $BaSO_4$, содержащую ~75% воды, сушат при низкой т-ре и получают $BaSO_4$ с содержанием примесей ~0,7% NaCl и $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Пример. Приготовляют 22%-ный р-р $BaCl_2$ (I) (pH 4,5, т-ра 4°) и 8%-ный р-р $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (II) с конц-ией H_2SO_4 0,015 н. (т-ра 10°). В 6 *л* воды (т-ра 8°) добавляют 74 *мл* 33%-ной HCl (к-та) и 180 *мл* I; получают 0,77%-ный р-р $BaCl_2$ с конц-ией HCl 0,125 н. Этот р-р перемешивают и добавляют к нему 380 *мл* II. После осаждения 1-й порции $BaSO_4$ к р-ру добавляют 193 *мл* I, перемешивают и добавляют 405 *мл* II, затем 204 *мл* I, вновь 430 *мл* II, 216 *мл* I; 455 *мл* II, 228 *мл* I; 480 *мл* II, 240 *мл* I и 505 *мл* II и затем разбавляют водой до объема 40 *л*. При каждом добавлении р-ров жидкость тщательно перемешивают. После стояния (1 час) осадок $BaSO_4$ многократно (4 раза) промывают декантацией и сушат пасту при 65°. Содержание в $BaSO_4$ примесей: NaCl 0,26% и $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 0,47%. М. Гусев

68070 П. Приготовление люминесцентного состава. Гонт (Procédé de fabrication d'une composition fluorescente. Gaunt Thomas Norman) [Switzer Brothers]. Швейц. пат. 321528, 29.06.57

Смешивают 40 *г* тонкоизмельченной алкидной смолы Paralas 1201 с 320 *мл* H_2O, прибавляют 6,04 *г* р-ра NH_4OH (уд. в. 0,88) в 54 *мл* H_2O и взбалтывают. Через 30 мин. получают прозрачный р-р, к нему прибавляют 320 *мл* H_2O, нагревают до 90° и прибавляют р-р 0,3 *г* родамина 6GDN и 0,3 *г* родамина B в 75 *мл* кипящей H_2O. Повышают т-ру р-ра до 98—100° и прибавляют р-р 12,8 *г* $(NH_4)_2SO_4$ в 128 *мл* H_2O, нагретой до 100°. Затем охлаждают р-р до 60° прибавлением холодной H_2O и полученный осадок отфильтровывают, промывают холодной H_2O и сушат при 50°. Получают 37 *г* состава, который флуоресцирует вишневым цветом. В другом варианте 124 *г* этиленгликоля и 296 *г* фталевого ангидрида нагревают 30 мин. при 90° до получения прозрачного р-ра. Затем прибавляют еще 296 *г* фталевого ангидрида и нагревают жидкость 30 мин. при 90°. Получают смолу с кислотным числом 330. 25 *г* полученной смолы смешивают с 200 *мл* H_2O, прибавляют р-р 11,2 *г* NH_4OH (уд. в. 0,88) в 100 *мл* H_2O и взбалтывают до получения прозрачного р-ра. К нему прибавляют р-р красителя «бриллиант сульфофлавин FF» 1,25 *г* в 60 *мл* кипящей H_2O и нагревают до 100°, затем прибавляют р-р 24 *г* $(NH_4)_2SO_4$ в 240 *мл* H_2O и через 3 мин. прибавляют 25 *мл* 10%-ного р-ра красителя Fixanol C. Полученный осадок отфильтровывают, промывают холодной H_2O и сушат при 50°. Получают 24 *г* состава с желтой люминесценцией. Приведен ряд других органич. люминесцентных составов. Ю. Михайленко

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

68071. Графический метод определения кажущегося удельного веса, удельного объема пор и пористости шарикового алюмосиликатного катализатора. Камакин Н. М., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1958, № 2, 25—26

68072 П. Приготовление катализатора, содержащего ионы кобальта и молибдена. Донован, Костер, Милликен (Preparation of catalyst containing ions of cobalt and molybdenum. Donovan Joseph J., Koester David W., Milliken Thomas Henry Jr) [Houdry Process Corp.]. Пат. США 2755257, 17.07.56

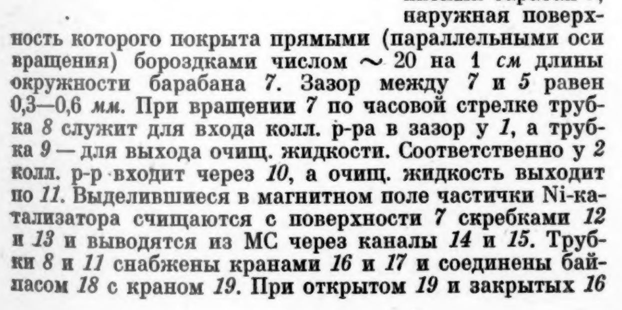
Катализатор гидрогенизационного обессеривания, реформинга, гидрирования или окисления органич. в-в получают пропиткой активной Al_2O_3 (имеющей поверхность 60—200 *м²/г*, состоящей в основном из γ Al_2O_3), прокаленной несколько часов при 315—927°, р-ром соединений Co и Mo, имеющим конц-ию Mo 1,2—1,8 *M* и соотношение Co : Mo от 0,3 : 1 до 1,1 : 1, к которому добавлены $H_2NC_2H_4NH_2$ до конц-ии 2÷4 *M*. Носитель выдерживают в этом р-ре несколько минут, сушат и активируют прокаливанием при 204,4—565,6°. Пример. 8 *г-мол* $(NH_4)_2MoO_4$ растворяют в воде, содержащей 930 *мл* 85% воды $H_2NC_2H_4NH_2$, смешивают с р-ром 3,9 *г-мол* $Co(NO_3)_2$, разбавляют водой до 5 *л* и при pH 8,42 пропитывают 5 *л* гранулированной Al_2O_3, имеющей поверхность 200 *м²/г*, сушат при 132,2° и прокаливают при 537,8°. Катализатор на 42—68% более активен и содержит меньше Co и (или) Mo, чем промышленный катализатор гидрогенизационного обессеривания. Приведены примеры. Ю. Голынец

68073 П. Способ приготовления водных золей кремнекислоты. А л л е н (Process of preparing colloidal silica aquasols. A l l e n L y m a n S.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2741600, 10.04.56

Для приготовления устойчивых аквазолей кремнекислоты (I) с частицами размером 300—800 *mμ* тиксотропный агломерат колл кремнекислоты (II) и H_2O диспергируют в устойчивый колл. р-р (III), напр. в высокоскоростной колл. мельнице. Аквазоли или аквагели кремнекислоты нагревают при т-ре, эквивалентной давлению пара ⩾10 *ати* (11,2—14), в присутствии свободного щел. соединения ($NaOH$, Na_2SO_3 и смеси их), взятого в кол-ве, достаточном для превращения этого материала в II (> 0,4% от веса I в расчете на Na^+), до превращения материала в II, после чего II диспергируют в колл. мельнице и получают III. В. Шацкий

68074 П. Магнитный сепаратор. П а й е т и (Magnetic separator. P i e t y R a y m o n d C.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2754000, 10.07.56

Предложен магнитный сепаратор (МС) для извлечения из лиофильных колл. р-ров частиц Ni-катализатора, способных к намагничиванию. МС состоит из электромагнита, полюсы которого *1* и *2* имеют такую форму, что образуют совместно со стенками *3* и *4* из немагнитного материала замкнутое пространство с цилиндрич. поверхностью *5*. В магнитном поле на валу *6* вращается магнитный барабан *7*, наружная поверхность которого покрыта прямыми (параллельными оси вращения) бороздками числом ∼ 20 на 1 *см* длины окружности барабана *7*. Зазор между *7* и *5* равен 0,3—0,6 *мм*. При вращении *7* по часовой стрелке трубка *8* служит для входа колл. р-ра в зазор у *1*, а трубка *9* — для выхода очищ. жидкости. Соответственно у *2* колл. р-р входит через *10*, а очищ. жидкость выходит по *11*. Выделившиеся в магнитном поле частички Ni-катализатора счищаются с поверхности *7* скребками *12* и *13* и выводятся из МС через каналы *14* и *15*. Трубки *8* и *11* снабжены кранами *16* и *17* и соединены байпасом *18* с краном *19*. При открытом *19* и закрытых *16* и *17* поток жидкости подвергается в МС двойной обработке. Ю. Скорецкий



См. также: Применение этилалюминийбромида в качестве катализатора при р-ции Фриделя-Крафтса 66902. ZnO как катализатор дегидрирования этилбензола 66904. Промышлен. использование алюмосиликатного катализатора 66908. Каталитич. св-ва отбеливающих земель типа опок и бентонитов 68731

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

68075. О выборе коррозионно-стойких сплавов для решеток свинцовых аккумуляторов. Д а с о я н М. А., Вестн. электропром-сти, 1957, № 2, 73—77

Установлено, что добавки Ag, Fe, S, Ca и Cu замедляют, а добавки Zn, Bi, Mg ускоряют анодную коррозию Pb-Sb сплавов в H_2SO_4. Добавка Ag к сплаву для отливки положительных решеток повышает срок службы аккумуляторов, у которых он ограничен недостаточной коррозионной стойкостью положительных решеток. М. Мельникова

68076. О сжижении хлора. Э м б л и к (Über die Verflüssigung von Chlor durch Kälte. E m b l i k E d.), Kältetechnik, 1957, **9**, № 3, 72—75 (нем.; рез. англ., франц.)

Изложена современная техника ожижения хлора. Повышение т-ры при сжатии неочищ. газа исключает охлаждение газа до сжатия в компрессоре; хладагентом является ранее ожиженный газ. Приведены некоторые расчетные данные низкотемпературного ожижения хлора и схема установки одноступенчатой компрессии неочищ. газа и охлаждения обратным потоком ожиженного хлора. Я. Лапин

68077. Аноды из двуокиси свинца для промышленного применения. Г р и г г е р, М и л л е р, Л у м и с (Lead dioxide anode for commercial use. G r i g g e r J. C., M i l l e r H. C., L o o m i s F. D.), J. Electrochem. Soc., 1958, **105**, № 2, 100—102 (англ.)

Изучено получение и работа анодов из PbO_2 взамен Pt в перхлоратных р-рах. Показано, что плотные, прочные, гладкие и сцепляющиеся осадки PbO_2 толщиной ⩾2 *см* можно получить на Ta-основе при электролизе $Pb(NO_3)_2$-ванны с добавкой неионного поверхностноактивного в-ва из класса алкилфеноксиполиоксиэтиленэтанола. Добавки желатины дают гладкие осадки, но непрочные. D_a 0,016—0,032 *а/см²*, т-ра 70°, pH электролита 2—4. Остальные металлы в качестве подкладки под PbO_2 корродируют на аноде в кислых р-рах и оставляют пустоты в осадке PbO_2. При строгом контроле условий электролиза и защите поверхности можно осаждать PbO_2 на Ni и Fe. Лучший токовый контакт с PbO_2-анодом дает Ag, в то время как другие металлы образуют плохо проводящие окиси при нагревании. Ag-покрытие для контакта наносится разбрызгиванием и защищается затем толстым слоем Cu (⩾ 0,16 *см*). Тонкие осадки PbO_2 (⩽0,04 *см*) на подкладке непригодны для работы в перхлоратных р-рах, так как на Ta они плохо контактируют и сцепляются, а на Ni и Fe — не защищают основного металла. Осадки PbO_2 толщиной ⩾0,16 *см* на Ta хорошо работают в перхлоратных р-рах. На Ni и Fe толстые осадки PbO_2 также удовлетворительно ведут себя после выщелачивания следов основного металла через некоторое время проработки. ВТ на аноде из PbO_2 относительно хлората меньше, чем на Pt, но доста-

точно высокий при конц-ии $NaClO_3 > 100$ *г/л*. Ниже этой конц-ии ВТ резко уменьшается. Добавки $K_2S_2O_8$ в электролит повышают ВТ, особенно в разб. р-рах.

З. Соловьева

68078. **Механизм изменения цвета поверхности металлопокрытий под влиянием нагрузки. Окубо, Носаки,** Кикан-но кэнкю, Sci. Mach., 1957, **9**, № 4, 496—472 (японск.)

Обзор. Изменение цвета поверхности покрытий под влиянием повторных нагрузок объясняется ростом кристаллов в слое покрытия, происходящим под действием нагрузок. Библ. 5 назв. А. Стругацкий

68079. **Применение глубокой электролитической ванны для решения проблемы поля в технике. Часть I. Хартилл** (The use of a deep electrolytic tank for the solution of field problems in engineering. Part I. Hartill E. R.), Electr. Energy, 1958, **2**, № 4, 118—124 (англ.)

Описана общая цель использования глубоких электролитич. ванн для решения проблемы двух- и трехмерного поля в технике. Применение ванны иллюстрировано рядом типичных изученных случаев распределения потенциала в инженерной технике. Библ. 17 назв. З. Соловьева

68080. **Введение в химию для гальваников. Риндлисбахер** (Einführung in die Chemie des Galvanopraktikers. Rindlisbacher P.), Techn. Rundschau, 1957, 49, № 32, 19, 21, 23 (нем.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 15158.

М. Мельникова

68081. **Причины ухудшения качества металлических покрытий. Морита,** Киндзоку хёмэн гидзюцу гэндзё памфурэтто, 1957, № 38, 23—24 (японск.)

Указывается, что причиной плохого качества гальванич. покрытий из Cr и Ni является недостаточно тщательная подготовка поверхности, в частности полировка и травление. М. Гусев

68082. **Электролиты, применяемые для изготовления металлографических шлифов. Гривняк** (Elektrolyty používané pri leštení výbrusov. Hrivňák Ivan), Hutnické listy, 1958, **13**, № 2, 140—145 (словацк.)

Обзорная статья. Установлено, что наиболее универсальными в лабор. условиях являются электролиты на основе $HClO_4$. Хорошие результаты получаются при работе с электролитами на основе H_3PO_4, CrO_3, H_3PO_4 и некоторыми органич. к-тами. Из резюме автора

68083. **Защита магниевых сплавов неорганическими пленками. Тимонова М. А.** В сб.: Коррозия и защита металлов. М., Оборонгиз, 1957, 311—327

Обсуждаются хим. и электрохим. методы получения защитных пленок на Mg и его сплавах, приводятся данные автора по исследованию механизма процесса образования неорганич. пленок (гидроокисных, хроматных), по физ.-хим. и антикоррозионным свойствам этих пленок. Предложены состав электролита и режим анодного окисления для получения пленок на Mg и его сплавах, обладающих лучшими защитными свойствами. Оптимальный состав рекомендуемого электролита (в *г/л*): NaOH 140—160, жидкое стекло 16—18 *см³/л* (уд. в. 1,397), фенол 3—5. Режим обработки при постоянном токе: для сплава МА8 D_a = 0,5 *а/дм²*, для сплава МЛ5 1,0 *а/дм²*, напряжение 3—6 *в*, т-ра 60—65°, продолжительность 30 мин. При указанных режимах на сплаве МЛ5 образуется пленка толщиной 12—14 μ, на сплаве МА8 6—8 μ. Защитные свойства пленки значительно повышаются при наполнении их в р-ре, содержащем (в *г/л*) $K_2Cr_2O_7$ 0,8—1,0, NaH_2PO_4 0,3—0,5, при 60—70° в течение 20 мин. П. Щиголев

68084. **Поведение структурных составляющих алюминиевых сплавов в процессе химического оксидирования и анодирования в серной кислоте. Голубев А. И., Туманов А. Н., Филиппова А. П.** В сб.: Коррозия и защита металлов. М., Оборонгиз, 1957, 328—341

Металлографическим методом исследовалось поведение литых Al-сплавов типа АЛ-к и АЛ-д при анодном и хим. оксидировании. Анодирование производилось в р-ре H_2SO_4 при стандартном режиме, а хим. оксидирование — в р-ре, содержащем (в *г/л*): CrO_3 3, Na_2SiF_6 3, при 18—20° в течение 10 мин. Установлено, что структурные составляющие сплавов различно ведут себя в процессе анодного и хим. оксидирования. Показано, что кремний и включения $CuAl_2$ и Mg_2Si не подвергаются анодному окислению, причем включения полностью разрушаются. В процессе хим. оксидирования на указанных включениях, по-видимому, образуется пленка, отличная от пленки на зернах твердого р-ра. П. Щиголев

68085. **Исследование процессов анодирования алюминиевых сплавов в щавелевой кислоте. Чеботарева И. И., Голубев А. И.** В сб.: Коррозия и защита металлов. М., Оборонгиз, 1957, 342—353

Исследована зависимость толщины и пористости анодных пленок на Al и сплавах АМг, АМц и Д16 от режима анодирования в 3%-ном р-ре $H_2C_2O_4$, определены растворимость анодных пленок при различных т-рах, ВТ и электроизоляционные свойства анодных пленок, пропитанных лаком 1154. Наиболее тонкие анодные пленки образуются на сплаве Д16, а наиболее толстые — на сплаве АМг. Наибольшая пористость пленок наблюдалась на сплаве Д16, а наименьшая — на Al. Пористость анодных пленок резко уменьшалась за первые 3 часа анодирования, а затем почти не зависела от времени анодирования. Исключение представлял сплав Д16, для которого наблюдалось сильное уменьшение пористости в течение всего времени анодирования. Скорость растворения анодной пленки на сплаве Д16 в 3%-ном р-ре $H_2C_2O_4$ при 20 ± 2° наибольшая и составляет в среднем 0,55—0,77 *мг/дм² мин*, а на Al — наименьшая (0,4—0,5 *мг/дм² мин*). Повышение т-ры сильно увеличивает скорость растворения анодных пленок; при 60° она в ~14 раз выше, чем при 20°. ВТ для разных марок сплавов различный и составляет при D_a 3 *а/дм²* и времени анодирования 2 часа для АМг 43%, Al 35%, Д16 23%. ВТ при анодировании с поддержанием постоянной D_a 3 *а/дм²* ниже, чем при самопроизвольном изменении тока во времени. Были проведены опыты по подбору наполнителей для анодных пленок с целью повышения их электроизоляционных свойств. Наилучшие результаты по заполнению пор в анодных пленках и по режимам сушки показали масляноглифталевые лаки (в частности, лак марки 1154 (ТУ МХП 1013-43). Получена кривая зависимости пробивного напряжения от толщины анодных пленок, пропитанных указанным электроизоляционным лаком. При толщине пленки 15 μ пробивное напряжение составляет 500 *в*, а при толщине 35 μ 900 *в*. П. Щиголев

68086. **Наполнение окисных пленок, получаемых анодным оксидированием алюминия и его сплавов. Голубев А. И., Макаров Н. А., Самохвалов Л. Н.** В сб.: Коррозия и защита металлов. М., Оборонгиз, 1957, 354—367

Исследован процесс наполнения анодных пленок на Al и его сплавах в воде и выяснены причины образования дефектов на поверхности пленки («белесые пятна», мучнистый налет) после наполнения. «Белесость» появляется на анодированной поверхности вследствие недостаточного времени наполнения пленки в горячей воде (< 10 мин.) и низкого pH H_2O (2,8—3,9). Наиболее радикальным методом устранения этого дефекта является наполнение анодирован-

ных листов в воде, подкисленной H_2SO_4. Если анодная пленка была наполнена при низком значении pH и имеет на своей поверхности «белесые пятна», то для устранения их пленку необходимо еще раз наполнить при pH $\geqslant$ 4,5 (до 6,5), т-ре 90—95° в течение 20 мин. При наполнении пленок в р-ре состава (в *г/л*): NH_4NO_3 10, $(NH_4)_2HPO_4$ 0,05 не возникают указанные выше дефекты; кроме того, отпадает необходимость корректировки ванны по pH, стоимость приготовления ванны в несколько раз меньше, чем ванны, подкисляемой H_2SO_4. П. Щиголев

68087. **Исследование блестящих металлических поверхностей с помощью интерференционного микроскопа. Рауб** (Interferenzmikroskopische Untersuchung an glänzenden Metalloberflächen. Raub E.), Werkstattstechnik und Maschinenbau, 1958, **48**, № 1, 37—40 (нем.)

С помощью интерференционного микроскопа исследован характер микрорельефа поверхностей Al, латуни, Ag, стали после различных видов механич. шлифовки и полировки, электролитич. и хим. полировки, а также блестящего меднения или никелирования. Приведены многочисленные микрофотографии, показывающие особенности микрогеометрии металлич. поверхностей после различных видов обработки.

П. Щиголев

68088. **Электролитическое окисление и нанесение гальванических осадков на титане. Ришо** (L'oxydation électrolytique et les dépôts galvaniques sur titane. Richaud H.), Rev. métallurgie, 1957, **54**, № 10, 787—792. Discuss., 792 (франц.)

Изучено влияние условий анодного окисления (напряжения, т-ры, природы электролита, времени электролиза) на образование окисных пленок на Ti. В р-ре, содержащем 20 вес.% H_2SO_4, рабочее напряжение меняется 10÷25 *в*, наибольшее изменение напряжения вызывает лишь небольшое изменение тока. С увеличением т-ры электролита ток линейно увеличивается. В зависимости от конц-ии H_2SO_4 ток проходит через максимум (при комнатной т-ре и напряжении 25 *в* 180 *ма/см²*), соответствующий ~5% H_2SO_4, после которого ток быстро уменьшается и при 50% H_2SO_4 достигает 20 *ма/см²*. При небольшой конц-ии H_2SO_4 (0—5%) ток очень резко изменяется при изменении конц-ии. Со временем анодного окисления ток вначале быстро возрастает и затем устанавливается или мало меняется. В 3—5%-ных р-рах $H_2C_2O_4$ при 20° окисные пленки образуются при D 80—200 *ма/см²* и напряжении 20—30 *в*. При большей конц-ии $H_2C_2O_4$ D_a уменьшается. В р-рах CrO_3 (30—100 *г/л*) можно работать с D_a до 1 *а/дм²* при напряжении 20—30 *в*. В 5—20%-ных р-рах H_3PO_4 при 20° и 20 *в* $D_a \leqslant 20$ *ма/см²*. Окисные пленки на Ti невидимы под микроскопом (600), но пористы. Удаление окисных пленок перед нанесением гальванич. покрытий на Ti-поверхность осуществляется анодно или катодно в р-ре: HF 200 *см³*, ZnF_2 100 *г*, этиленгликоль 800 *см³*. Осадки Ag, Cu и Cd обладают сцеплением с Ti-поверхностью при указанной обработке. З. Соловьева

68089. **Влияние некоторых органических веществ на процесс палладирования. Остроумов В. В.**, Ж. прикл. химии, 1958, **31**, № 3, 402—408

Состав электролита (в *г/л*): Na_2HPO_4 100: $(NH_4)_2HPO_4$ 20, NH_4Cl 25, Pd 1,2, 5 и 20; pH = 5—9, BT_k = 40—90%. Добавка протальбиновой к-ты (ПК) (0,1—0,2 *г/л*) повышает отражательную способность осадков Pd с 40 до 64%, BT_k не изменяется. Добавление ПК в аминохлоридные электролиты также положительно влияет на свойства осадков. Поляризация катода в присутствии ПК увеличивается незначительно в электролитах с низкой конц-ией Pd и в большей степени (на 50—100 *мв*) в электролитах, содержащих 20 *г/л* Pd. Наличие ПК в электролите замедляет отдачу водорода из осадка во время электролиза, так как осадок, очевидно, представляет собой неустойчивую систему Pd + H, распад которой замедляется наличием слоев ПК на границах раздела кристаллов и границе раздела осадок — электролит. Установлено, что фурфурол не может быть использован в качестве блескообразователя. М. Мельникова

68090. **Электролитическое выделение теллура. Умэцу, Судзуки** (Umetsu Yoshiyuki, Suzuki Shinichiro), Акита дайгаку кодзан гакубу тика сигэн кайхацу кэнкюсё хококу, Rept. Res. Inst. Underground Resources Mining Coll., Akita Univ., 1957, № 18, 23—29 (японск.; рез. англ.)

Руду состава (в %): Te 60,8; Se 3,2; Cu 0,6; Pb 5,2; As 0,7; SiO_2 1; Na_2SO_4 6,7 выщелачивают р-ром NaOH и щелок очищают Na_2S, при этом осаждаются Pb, Bi, Zn, Sn. Te путем электролиза отделяется от Pb, Sn, As и Se. По данным спектроскопич. анализа, в электролитич. Se содержатся небольшие кол-ва Cu и Ag. Электроды — нержавеющая сталь; конц-ия свободной NaOH 10%, напряжение на ванне 2 *в*, $D_k = 2$ *а/дм²*, т-ра 40—50°. Из резюме авторов

68091. **Последние достижения в области применения ультразвука при электроосаждении металлов. Рич** (The latest developments in electroplating with ultrasonics. Rich Stanley R.), Techn. Proc. 44th Annual Convention Amer. Electroplaters' Soc. Newark, Amer. Electroplaters' Soc., 1957, 87—90. Discuss., 157—170 (англ.)

Описано применение ультразвука при никелировании, хромировании, серебрении и цинковании. Отмечена возможность применения больших D_k, получения однородных покрытий, улучшения рассеивающей способности электролита. М. Мельникова

68092. **Гальваническое осаждение блестящих металлических осадков. Вейнер** (Die galvanische Abscheidung glänzender Metallüberzüge. Weiner Robert), Blech, 1958, **5**, № 2, 41—47 (нем.)

Рассматривается электроосаждение блестящих металлич. покрытий (Cr, Ni, Zn, Cd, Ag, Cu, Sn) и обсуждаются преимущества электроосаждения блестящих осадков (работа с большими D_k, лучшие свойства покрытий и экономия затрат). З. Соловьева

68093. **Изменение концентраций компонентов гальванических ванн. Крузенштьерн, Шлегель** (Konzentrationsverschiebung in galvanischen Bädern. Krusenstjern A. v., Schlegel H.), Metalloberfläche, 1958, **12**, № 4, 119—122 (нем.)

Изучено явление осаждения металлич. покрытий неодинаковой толщины по высоте ванны. Методом анализирования конц-ии электролита на различных уровнях в спец. ячейке установлено, что при серебрении из цианистого р-ра конц-ия Ag уменьшается в верхней части ячейки и увеличивается в нижней. Конц-ия цианида меняется в обратном направлении. Высказывается мнение, что концентрационная поляризация в местах с различной конц-ией определяет изменение толщины покрытия по высоте ванны. З. Соловьева

68094. **Дефекты при серебрении, их причины, исправление и меры предупреждения. Салье** (Les défauts de l'argenture, leurs causes, leurs remèdes et les moyens de les éviter. Saglier André), Galvano, 1958, **27**, № 254, 27—31 (франц.)

Подробно рассматриваются причины плохого сцепления покрытий с подкладкой и способы устранения при серебрении из цианистого электролита.

З. Соловьева

68095. **Прямое меднение стальных изделий в кислых сульфатных электролитах с добавками. Антропов Л. И., Федоров Ю. В., Чечель П. С.**, Вестн. электропром-сти, 1958, № 4, 49—52

Предложен метод меднения стальных изделий в кислых сульфатных ваннах без предварительного меднения или никелирования, основанный на подавлении контактного обмена за счет введения в р-р некоторых поверхностноактивных в-в, в частности трибензиламина (I) и тиомочевины (II). Приводятся основные технологич. параметры (состав ванны, т-ра, D_k и т. д.). Авторами разработан метод колич. определения I и II, основанный на способности поверхностноактивных в-в подавлять полярографич. максимумы. Л. Хилькевич

68096. **Изучение анодного процесса при меднении из цианистых электролитов. 5. О кроющей способности и выходе по току как функции времени. Ава** (Awa Nobuteru), Нихон киндзоку гаккайси, Nippon kinzoku gakkai-si, J. Japan. Inst. Metals, 1957, **21**, № 12, 693—696 (японск.; рез. англ.)

Исследовались низкоконцентрированные р-ры при т-ре 45° и напряжении 2,2 *в*. Кроющая способность и ВТ обычно уменьшаются со временем, если напряжение на ванне не поддерживается ниже напряжения разложения. Сообщение 4 см. РЖХим, 1957, 31424.
Из резюме автора

68097. **Выбор добавок при электрорафинировании меди. Чжун Чжу-цзянь,** Юсэ цзиньшу, 1957, № 8, 55—56 (кит.)

Обзорная статья. Библ. 3 назв. В. З.

68098. **Электроосаждение из сульфаматных растворов. Часть 4. Кадмий. Матхур, Рама-Чар** (Electrodeposition from sulphamate solutions. Part 4. Cadmium. Mathur J., Rama Char T. L.), Bull. India Sec. Electrochem. Soc., 1957, **6**, № 1, 6—10 (англ.)

Состав р-ра (*г/л*): сульфамат кадмия 100, Cd 30, клей 0,1, тиомочевина 0,5, декстрин 0,5; pH 2; т-ра 25—30, напряжение 0,9—3,5 *в*; $D_k=4$ *а/дм²*; $D_a=5$ *а/дм²*; $BT_k = 94—98\%$; $BT_a = 100—102\%$; катоды стальные, аноды — кадмиевые. Осадки на стали, латуни или меди были блестящими, белыми, беспористыми и хорошо сцеплялись с основой. Увеличение т-ры и применение перемешивания приводили к получению мелкокристаллич. осадков. Наилучшей добавкой является клей + + мочевина + декстрин (она уменьшает катодную поляризацию). Устойчивость р-ра уменьшается с увеличением конц-ии металла или т-ры. Изменение pH и наличие добавок почти не влияют на устойчивость р-ра. Катодная поляризация низка (—0,6 *в* — 0,4 *в*) и уменьшается с увеличением т-ры перемешиванием. Рассеивающая способность ниже, чем у цианистых ванн. Библ. 13 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 33155. М. Мельникова

68099. **Некоторые вопросы интенсификации процесса никелирования. Воздвиженский Г. С., Сайфуллин Р. С.** Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 123—128

Изучена работа Ni-ванны на основе двойной сернокислой соли Ni и аммония. Показано, что нормальные Ni-осадки могут быть получены в этом электролите при скоростном режиме. ВТ Ni при pH 2,4 составляет 80—90%, снижается с повышением т-ры, при перемешивании и увеличивается с увеличением D_k. Микротвердость осадков равна 200—450 *кг/мм²*, она растет с увеличением D_k, ростом pH и понижением т-ры. Внутренние напряжения того же порядка, что в обычной Ni-ванне, они растут с увеличением D_k, понижением т-ры от 60 до 40° и pH от 2,4 до 1,8. Резкое увеличение внутренних напряжений с ростом pH начинается в пределах pH 6,8—7,2. Установлено, что все факторы, понижающие катодную поляризацию, способствуют получению матовых текстурированных осадков. При пониженных т-рах, высоких D_k, низкой кислотности и без перемешивания осадки получаются без текстуры и обладают определенным блеском. Применение реверсированного тока для электролиза, при котором в анодный период происходит пассирование свежеосажденной поверхности металла, а не растворение, приводит к образованию блестящих слоистых осадков. При отсутствии анодного пассивирования получить блестящие осадки путем реверсирования тока не удается, при этом полностью дезориентируются кристаллиты осадка. Применение реверсированного тока мало влияет на внутренние напряжения и повышает твердость до 600 *кг/мм²*. З. Соловьева

68100. **О свойствах никелевых осадков, осажденных из электролитов для быстрого никелирования (для защиты внутренней оболочки цилиндров от коррозии). Харада, Нисикава** (Harada Yoshio, Nishikawa Akio), Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan., 1958, **9**, № 1, 6—10 (японск.; рез. англ.)

В результате проведенных исследований установлено, что осадки из ванн Уотта гладки, блестящи, пластичны, но имеют незначительную эрозионную стойкость. Осадки из хлоридных или сульфидных ванн пористы и обладают незначительной пластичностью, кроме того, в результате высокой твердости и хрупкости они имеют тенденцию трескаться и отслаиваться, ускоряя этим коррозию основного металла. Наиболее подходящими оказались осадки из смешанных сульфатхлоридных ванн, содержащих добавки Co.
Из резюме авторов

68101. **Значение спецификаций при декоративном никелировании. Кастелл** (The value of specifications in decorative nickel plating. Castell H. C.), Metal Finish. J., 1958, **4**, № 40, 119—121 (англ.)

68102. **Барабан непрерывного действия для хромирования. Малстедт** (Barrel chromium plating continuous bulk processing. Mahlstedt Henry), Metal Finish., 1958, 56, № 2, 58—60 (англ.)

Описан автомат, состоящий из цилиндра (Ц) диам. 610 *мм* и длиной 1180 *мм* и механизма, приводящего в движение всю систему. Цилиндрич. перфорированный Pb-анод находится внутри Ц на концентрически расположенной оси. Контакты (анодные и катодные) расположены на торцах Ц. Ц может вращаться со скоростью 0,1—1 об/мин. Р-р непрерывно циркулирует в цилиндре. Детали для покрытия по желобу направляются в Ц. Винтовые перегородки направляют их вперед при вращении барабана. Детали находятся в постоянном контакте с электролитом. Загрузка и разгрузка могут производиться автоматически. Используется электролит, содержащий 459 *г/л* CrO_3; т-ра 30°. Производительность агрегата 23 000 деталей в час размером 25,4 × 13,2 *мм*. Н. Барабошкина

68103. **О некоторых особенностях рафинирования свинца из сульфаминовокислого электролита. Лошкарев М. А., Черненко В. И., Гамали И. В.,** Ж. прикл. химии, 1958, **31**, № 2, 248—255

Изучены особенности сульфаминовокислого электролита и оптимальные условия заводского рафинирования Pb. Установлено активное состояние анодов во время электролиза и наличие в электролите посторонних хорошо диссоциирующих соединений. Аналитически обнаружено большое кол-во сульфамата Pb в р-ре. Pb и сульфаминовая к-та теряются за счет образования основной соли сульфамата Pb и за счет р-ций между $(NH_4)_2SO_4$ и сульфаматом Pb. Обеднение электролита зависит в основном от уноса Pb со шламом. Отмечается недостаточная эффективность β-нафтола для регулирования роста катодных осадков Pb при электролизе сульфаминового р-ра. З. Соловьева

68104. **Цементация меди и висмута металлическим свинцом из солянокислых электролитных ванн. Ко-**

валенко П. Н., Ж. прикл. химии, 1958, **31**, № 2, 241—247

Изучено отделение Cu и Bi от больших кол-в Pb. Установлено, что Cu быстро и полностью восстанавливается металлич. Pb при 100° как из солянокислых (0,3 н.), так и из азотнокислых (0,1 н.) р-ров. Bi при этих же условиях совершенно не восстанавливается. В присутствии Cu, играющей роль контактного катализатора, Bi полностью восстанавливается в течение 30 мин. при 100° Показана возможность колич. определения Bi и Cu при совместном присутствии после восстановления металлич. Pb. З. Соловьева

68105. **Толщина свинцовых осадков. Габриэльсон, Юнггрен** (Thickness of lead deposits. Gabrielson Gunner, Ljunggren Kurt), Metal Finish., 1958, 56, № 2, 52—53 (англ.)

Описан способ определения толщины Pb-осадков по измерению рассеяния β-частиц от поверхности покрытия. Наибольшая чувствительность метода соответствует толщинам Pb-осадка до 25 μ. Отмечается большая точность метода и простота по сравнению с другими методами. З. Соловьева

68106. **Применение растворимых никель-молибденовых и никелевых анодов для получения никель-молибденовых сплавов из щелочных электролитов. Зосимович Д. П., Богатова Н. Ф.,** Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 3, 429—434

Изучалось поведение Ni-Mo-металлокерамич. и никелевых анодов в процессе получения Ni-W и Ni-Mo-сплавов (~ 20% Mo) из щел. аммиачно-винных и аммиачных электролитов. В процессе электролиза металлокерамич. аноды покрывались светло-коричневой аморфной нерастворимой пленкой, состоящей из соединений Mo, и на дне электролизера накапливался шлам, состоящий из металлич. Ni и Mo. При работе с никелевыми анодами в шламе (металлич. Ni) и на поверхности анодов не обнаружено нерастворимых продуктов их травления. Установлено, что в широком интервале D_a (30—100 *ма/см²*) постоянную конц-ию Ni в электролите можно поддерживать травлением указанных анодов, регулируя скорость растворения изменением конц-ии Cl^- в р-ре. М. Мельникова

68107. **Электроосаждение сплавов никеля из пирофосфатных ванн. Паниккар, Рама-Чар** (Electrodeposion of nickel alloys from the pyrophosphate bath. Panikkar S. K., Rama Char T. L.), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 11, 573—575, E—121 — E—122 (японск.; рез. англ.)

Приведены составы электролитов и условия осаждения сплавов Ni-Cu (1—78% Ni); Ni-Co (40—92% Ni); Ni-Mn (до 9% Mn) и Ni-W (до 13% W). Co, Mn и W вводились в пирофосфатные электролиты в виде хлоридов; Cu в виде $Cu_2P_2O_7$. Описаны свойства осадков и влияние различных факторов на состав сплавов. Из резюме авторов

68108. **Электролитическое осаждение сплавов. Вучкович** (O izdvajanju legura galvanskim putem. **Vučković S.), Zašt. mater., 1958, 6,** № 1, 23—25 (сербо-хорв.)

Рассмотрены вопросы влияния состава анода, электролита, D_k, т-ры и pH ванн на состав и структуру сплавов (Ag-Cd, Ag-Zn, Ni-Co и т. д.). В. Левинсон

68109. **Электроосаждение сплава олово-медь. Шэнь Нин-и,** Хуасюэ шицзе, 1957, № 4, 169—170, 171 (кит.)

Приведена рецептура цианистого электролита и условия осаждения. Описаны методы анализа покрытия и электролита. М. Мельникова

68110. **О капельном методе определения толщины слоя гальванических покрытий. Воскресенский В. А., Файзуллин Ф. Ф.,** Уч. зап. Казанск. ун-та, 1957, **117**, № 9, 198—200

В результате сравнения данных капельного и весового методов определения толщины слоя различных гальванич. покрытий установлено, что эмпирич. ф-лы для расчета толщины слоя по капельному методу должны быть изменены с целью приближения результатов капельного метода к более точному весовому. Приведены ф-лы для определения толщины слоя Ni-, Zn-, Cu-, Ag-, Sn-, Cd- и латунных покрытий капельным методом. Для определения толщины слоя латуни предложена 30%-ная HNO_3. М. Мельникова

68111. **Исследование внутренних напряжений в металлах в процессе электроосаждения методом дискового катода с омическим датчиком. Поперека М. Я., Фрусин К. С.,** КазССР Ғылым Акад. хабаршысы, Вестн. АН КазССР, 1958, № 2, 84—91 (рез. каз.)

Описан новый метод исследования внутренних напряжений (ВН), основанный на применении проволочных омич. датчиков. Рабочий датчик, наклеенный на дисковую мембрану — катод — с внешней по отношению к электролиту стороны, включается в смежное с компенсационным датчиком плечо измерительного моста. Посредством датчиков измеряется напряжение на внешней стороне дискового катода, возникающее при его изгибе под действием ВН осадка. На основании этого напряжения можно рассчитать величину ВН по выведенной ф-ле. Этот метод рекомендуется для определения невысоких ВН (в осадках Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, Sb и др.), когда взаимодействие лака с электролитом в обычно применяемом методе гибкого катода из-за дополнительного прогиба катода вызывает значительные искажения результатов. Сравнение результатов измерения ВН Ni-осадков описанным методом с обычным методом гибкого катода, когда искажение невелико вследствие высоких напряжений, дало хорошие результаты. З. Соловьева

68112. **К вопросу о выборе схемы высокочастотного генератора для осуществления разряда и методики измерения тока, напряжения и мощности. Заболоцкий Т. В., Сергеев Б. И.,** Изв. Сибирск. отд. АН СССР, 1958, № 1, 44—55

В результате испытания ряда схем для подключения электродов разрядной трубки к контуру ВЧ-генератора применяемого в газовой электрохимии установлено, что наилучшей оказалась схема емкостей связи электродов с контуром генератора, обеспечивающая устойчивый и хорошо управляемый ВЧ-разряд. Для замера напряжения и тока можно пользоваться катодным вольтметром ВКС-7 и миллиамперметром типа Т-41. Изучены три способа измерения мощности методом трех амперметров, осциллографич. и калориметрич. методами. В определенных условиях они сравнимы между собой и дополняют друг друга. В. Ельцов

68113. **Графические расчеты в гальванотехнике. Стясный** (Grafisches Rechnen in der Galvanotechnik. Stiasny E. J. Adolf), Feinwerktechnik, 1958, 62, № 3, 94—98 (нем.)

Приведены номограммы для быстрого определения числа ампер-часов, потребных для получения гальванич. осадка заданной толщины, и стоимости покрытий. Л. Хилькевич

68114. **Нанесение гальванических покрытий в барабанах. Глаб** (Barrel plating. Glab Paul), Techn. Proc. 44th Annual Convention Amer. Electroplaters' Soc. Newark, Amer. Electroplaters' Soc., 1957, 116—120. Discuss., 157—170 (англ.)

Обзорная статья. М. Мельникова

68115. **Электроосаждение иридия и его стойкость к окислению при высокой температуре. Уитерс,**

Ритт (Iridium plating and its high temperature oxidation resistance. Withers James C., Ritt Paul E.), Techn. Proc. 44th Annual Convention Amer. Electroplaters' Soc. Newark, Amer. Electroplaters' Soc., 1957, 124—129, Discuss., 157—170 (англ.)

В качестве электролита употреблялась смесь состава (в вес. ч.): NaCN70, KCN30 при т-ре 600°. В расплав помещали Ir-электроды и пропускали переменный ток ($D = 1$ *а/дм²*). В результате хим. и анодного растворения Ir в расплаве образуется $K_3Ir(CN)_6$. Скорость анодного растворения Ir максимальна при $D = 6-8$ *а/дм²* и уменьшается при $D = 10$ *а/дм²*. При увеличении D и снижении т-ры аноды покрываются черной пленкой. Конц-ия Ir в расплаве составляет 5,33—6,66 *г/л*. Наиболее удовлетворительные осадки Ir из этого электролита получаются при $D_k = 1-2$ *а/дм²*. $BT_k = 14-45\%$ и изменяется в зависимости от т-ры, D_k и конц-ии Ir в расплаве. Осадки Ir обладают мелкокристаллич. структурой и хорошим сцеплением с основой. Нержавеющая сталь 410, покрытая слоем Ir толщиной в 12,5 μ, корродирует при 600° в пять раз медленнее, чем непокрытая. Ir-покрытие также защищает Mo от коррозии при т-ре 1000°. Приведена технология осаждения Ir на Mo и сталь 410. М. Мельникова

68116 К. Ежегодный сборник статей по отделке металлов. Изд. 26-е (Guidebook-directory. 26th annual edition. (Metal Finish., Westwood, N. J., Finish. Bubl., Inc., 1957, 678 pp., 2 doll.) (англ.)

68117 П. Кислотная ампула, помещаемая внутри аккумулятора. Йоман (Storage battery cell unit acid container. Yeoman Theodore). Пат. США 2773927, 11.12.56

Специальная ампула (А) для H_2SO_4 (уд. в. 1,835) помещается внутри каждого элемента (Э) сухозаряженного стартерного Pb-аккумулятора в пространстве между крышкой Э и электродами. Дно А лежит на электродных мостиках, а торцевые стенки А имеют глубокие выемки для бареток Э. Короткая горловина А расположена непосредственно под пробкой Э. При завинчивании пробки Э поджимается пробка, закупоривающая горловину А, и одновременно фиксируется А, что предохраняет ее от смещений при тряске. Дно А, как раз против пробки, имеет утоньшение. При вводе в действие аккумуляторный Э наполняется водой несколько выше дна А, после чего острым стержнем пробивается. H_2SO_4, вытекая, смешивается с H_2O, образуя электролит необходимой конц-ии. Теплота разбавления способствует ускорению перемешивания электролита, но недостаточна для того, чтобы повредить сепарации и пластинам. Такая А, изготовленная из стекла, эбонита или пластмассы, облегчает пуск в эксплуатацию сухозаряженных стартерных аккумуляторов. Б. Герчиков

68118 П. Электролизер для получения водорода и кислорода. Момотани [Кабусики Кайся Тайхэйёко]. Японск. пат. 612, 4.02.54

Патентуется фильтрпрессный электролизер. Каждая ячейка имеет перегородки для сбора O_2 и H_2, соединенные со сборными камерами, где одновременно происходит разделение H_2 и O_2. М. Гусев

68119 П. Электродные пластины для разложения воды. Китакава Ко, Сэра Сумико [Кабусики Кайся Хитати Сэйсакусё]. Японск. пат. 6028, 20.09.54

На Fe-электроды электролитич. путем наносят слой Fe или вначале слой Fe, а затем слой Ni при низкой D_k. Время нанесения гальванич. покрытия изменяется от одной до нескольких минут. Пример. Fe осаждают из р-ра состава (в *г/л*): $FeCl_2$ 300, $CaCl_2$ 300, при $D_k = 40$ *ма/см²*. Ni осаждают из р-ра состава (в *г/л*): $NiSO_4$ 24, NH_4Cl 37; H_3BO_3 25; $D_k = 5$ *ма/см²*. М. Гусев

68120 П. Концентрирование тяжелой воды методом многоступенчатого электролиза. Китакава Ко [Кабусики Кайся Хитати Сэйсакусё]. Японск. пат. 6268, 7.09.55

Патентуется метод концентрирования H_2O с первоначальной конц-ией D_2O, равной 0,015%, до конечной конц-ии 10,9%. Числю электролизеров равно 4838. М. Гусев

68121 П. Электролиз поваренной соли с ртутным катодом. Мидзуно Сигэси, Тосима Синобу, Иноуэ Кэйдзиро, Японск. пат. 1315, 25.2.56

В электролизер заливают р-р неэлектропроводной жидкости, напр. CCl_4, и поверх него наливают р-р NaCl. Ртуть из резервуара, расположенного над электролизером, подается тонкой струей через центр кольцевого анода, расположенного в электролите. Амальгама проходит через слой CCl_4 и удаляется из электролизера. Эта установка дает возможность работать с $D = 1000-5000$ *а/дм²*. М. Гусев

68122 П. Устройство для проведения химических реакций между амальгамами, в частности амальгамами щелочных металлов, и растворами или взвесями неорганических и органических соединений. Вурбс (Vorrichtung zur Durchführung chemischer Reaktionen zwischen Amalgamen, insbesondere solchen der Alkalimetalle, und Lösungen oder Aufschlämmungen anorganischer oder organischer Verbindungen. Wurbs Alfred). Пат. ФРГ 967823, 27,12,57

Патентуется аппарат цилиндрич. формы, предпочтительно горизонтальный, с центральным валом, на котором расположены диски с лопастями. При большой скорости вращения вала образуются цилиндрич. вращающиеся поверхности реагирующих жидкостей, интенсивно взаимодействующих между собой. Кольцевой выступ на внутренней поверхности аппарата позволяет удерживать определенную толщину амальгамного слоя. Г. Волков

68123 П. Электролизер для получения хлора и щелочи. Судзуки Масутаро, Акиясу Моримаса. Японск. пат. 1313, 25.2.56

На поверхность угольного катода толщиной 50 *мм* на равном расстоянии (~4 *мм*) друг от друга наносят в продольном и поперечном направлениях канавки шириной ~2 *мм* и глубиной ~4 *мм*. В местах пересечения их делают небольшие отверстия диам. ~2 *мм* (для удаления H_2). Анод от катода отделяется асбестовой диафрагмой. Электролит — р-р NaCl (306 *г/л*), т-ра р-ра 58°, BT NaOH 98%, $D = 6-30$ *а/дм²*, напряжение на ванне 3—4,15 *в*. М. Гусев

68124 П. Аппарат для разложения амальгамы. Окасира Ясуюки, Маэда Акира, Нисида Масая, Хориути Тосия, Мураока Масанори [Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2660, 11.04.56

Патентуется разлагатель, где катодом служит мешалка, изготовленная из железа, содержащего 2—6% С. Разлагатель может быть установлен вертикально или горизонтально. Разлагатель имеет рубашку, через которую циркулирует охлаждающее в-во. М. Гусев

68125 П. Аппарат для разложения амальгамы. Морита Юдзи, Ватанабэ Цутому, Ката Масадзи [Нихон Сода Кабусики Кайся]. Японск. пат. 7718, 22.11.54

Разлагатель разделен рядом перегородок на горизонтальные камеры, расположенные друг над другом и сообщающиеся между собой. Внутри каждой камеры расположена насадка из кусков графита, в верхней камере насадка укреплена металлич. сеткой. Амальгама поступает в верхнюю камеру, частично разлагается, затем через отверстие в конце камеры поступает в нижележащую камеру и т. д. Из сборника Hg

насосом перекачивается в электролизер. Вода подается в нижнюю камеру разлагателя и движется навстречу амальгаме. М. Гусев

68126 П. **Вертикальный разлагатель амальгамы. Сугино Тосиюки, Исикава Сэйити** [Адзи но Мото Кабусики Кайся]. Японск. пат. 6666, 20.09.55

Разлагатель представляет собой цилиндр, в котором параллельно друг другу расположены графитовые аноды и Fe-катоды. Амальгама Na подается сверху, через спец. отверстия, стекая по катодам, разлагается водой, подаваемой также сверху. М. Гусев

68127 П. **Электролиз растворов хлоридов щелочных металлов с ртутным катодом. Кандзаки Тосио** [Дзайдан Ходзин Ногути Кэнкюсё]. Японск. пат. 266, 20.01.54

С целью использования энергии, выделяющейся при разложении амальгамы щел. металлов разлагатель амальгамы включают в цепь с электролизером последовательно как хим. источник тока. В разлагателе в качестве катода используют графит. М. Гусев

68128 П. **Циркуляция ртути и амальгамы при электролизе хлоридов щелочных металлов с ртутным катодом. Накамура Дзёсуйкю** [Осака Содацу Кабусики Кайся]. Японск. пат. 3474, 15.06.54

Амальгама из электролизера самотеком поступает в разлагатель (Р), расположенный сбоку ванны. Ртуть со дна Р по трубопроводу поступает в сборник, откуда ртутным элеватором подается в электролизер. Вода подается в нижнюю часть Р, р-р щелочи и H_2 удаляются через патрубки в верхней части Р. М. Гусев

68129 П. **Метод очистки водного раствора каустической соды, получаемого при разложении амальгамы натрия. Окасира Ясуюки, Маэда Акира, Нисида Масаваку** [Мицубиси Касэй Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 7866, 29.11.54

Амальгаму натрия, полученную при восстановлении органич. нитросоединений на Hg-катоде, разлагают в разлагателе с Fe-катодом; полученный р-р NaOH окисляют и отделяют продукт р-ции окисления от р-ра. Пример. 40%-ный водн. р-р NaOH коричневого цвета, полученный при разложении амальгамы, нагревают до 80°, перемешивают хлоргазом из расчета 1,5 *л* хлор-газа на 1 *л* р-ра. После охлаждения с поверхности р-ра удаляют пленку красно-коричневого цвета. Р-р, имеющий зеленоватый цвет, помещают в резервуар и добавляют к нему 0,05%-ную амальгаму натрия (1 *л* амальгамы на 2 *л* р-ра). Смесь нагревают до 80° и перемешивают мешалкой с лопастями из графита. В результате получают бесцветный р-р NaOH. М. Гусев

68130 П. **Концентрация растворов солей щелочных металлов. Яватая Масаси, Уэмура Сиро** [Асахи гарасу кабусики кайся]. Японск. пат. 3213, 14.5.55

В промежуточное пространство электролизера, отделенного диафрагмами из катионообменной и анионообменной смол от катодного и анодного пространств, заливается р-р солей щел. металлов. Электродами служат амальгамы щел. металлов. Пример. В качестве катионообменной смолы берут фенольную смолу, в качестве анионообменной смолы — полиэтилениминовую смолу; толщина каждой диафрагмы 0,7 *мм*. Электролит — 3%-ный р-р NaCl, D_k = 2,0 *а/дм²*, напряжение на ванне 0,37 *в*. В результате электролиза получают 15%-ный р-р NaCl. В. Зломанов

68131 П. **Электролизер с диафрагмами из анионно- и катионообменной смол. Яватая Масаси, Итои Сигэси** [Асахи гарасу кабусики кайся]. Японск. пат. 2463, 4.04.56

Катодное пространство электролизера отделено от промежуточного диафрагмой из катионообменной смолы, а анодное — диафрагмой из катионообменной смолы. С помощью такого электролизера можно проводить концентрирование разб. электролита и различные электрохим. р-ции. В последнем случае в анодное и катодное пространства заливают необходимые р-ры, а из промежуточного пространства извлекают продукт р-ции. М. Гусев

68132 П. **Электролизер с диафрагмами. Ямасита Хидэто** [Сикоку касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1314, 25.2.56

Патентуется конструкция электролизера, где анодное, катодное и промежуточное пространства разделены диафрагмами. Конц-ия электролита в промежуточном пространстве меньше, чем в анодном или катодном, что дает возможность интенсифицировать процесс. М. Гусев

68133 П. **Электролит для электролитического выключателя. Шоппел, Варнер, Герр** (Electrolyte for an electrolytic switch. Schoeppel John F., Varner Stuart L., Herr Frederick W.) [Lear, Inc.]. Пат. США 2764653, 25.09.56

Электролит для выключателя уровня жидкости представляет собой р-р NaJ и J_2 в алифатич. кетоне или их смеси. В 100 *мл* электролита содержится 3—5 *г* NaJ и 8—16 *г* J_2. Пример состава электролита: диизопропилкетон 50 *мл*, диизобутилкетон 50 *мл*, NaJ 5 *г*, J_2 до 12 *г*. NaJ должен быть безводн. марки «х. ч.», J_2 — очищ. сублимацией также марки «х. ч.». М. Мельникова

68134 П. **Получение фенолов и амальгам щелочных металлов при электролизе фенолятов щелочных металлов. Окада Тацудзо, Йосидзава Сиро, Такаги Микио** [Фудзи Сэйтэцу кабусики кайся]. Японск. пат. 7721, 24.10.55

Электролизер разделен диафрагмой (пористым стаканом) на анодное и катодное пространства. Катодом служит Hg, анодом Pt, Pb или сплавы Pb. В анодное пространство подают 20%-ный водн. р-р Na_2SO_4, а в катодное пространство 30%-ный водн. р-р фенолята натрия ($NaOC_6H_5$); т-ра 40—50°, D_k = 15 *а/дм²*, D_k = 20 *а/дм²*, напряжение на ванне 4,5—5 *в*. В процессе электролиза в катодном пространстве образуется фенол, который выводится из электролизера. Выход ф нола составляет 98%. М. Гусев

68135 П. **Предупреждение поляризации при электролизе сульфидной руды. Доллофф** (Polarization prevention in electrolysis of sulfide ores. Dolloff Norman H.). Пат. США 2761829, 4.09.56

Патентуется способ обработки сернистых руд с целью отделения металла от серы. Анодом служит пласт руды, в который вставляют катод — Fe-трубу, покрытую Cu или Pb; электролит — водн. р-р, содержащий NaCl для увеличения электропроводности. При низких *D* р-ция идет до образования S. $PbS - 2e = Pb^{2+} + S$. При высоких *D* — до образования $PbSO_4$, $PbS + H_2O - 8e = PbSO_4 + 8H^+$. $PbSO_4$ и S° вызывают поляризацию анода. Процесс ведут при низких *D* (0,01 до 0,1 *а/см²*), так как S° легко удалить. Т-ра электролита выше т-ры плавления серы (112,8°). Электролит подается под давлением в пространство между трубой и пластом руды, расплавленную серу периодически выкачивают из трубы. Н. Барабошкина

68136 П. **Нанесение гальванических покрытий на алюминий. Коннор, Блумберг** (Method of electroplating aluminum. Connor Thomas J., J., Blumberg Richard) [General Electric Co.]. Пат. США 2791553, 7.05.57

Изделия из Al и его сплавов после обезжиривания погружают в горячий (60—70°) цианистый электролит для цинкования, обрабатывают анодно 20—30 сек. при D_a 0,2—6 *а/дм²*, затем, не вынимая изделия из ванны, в течение 1—9 сек. осаждают слой Zn. Изделия вынимают из ванны, промывают и серебрят

в цианистом электролите при т-ре 30—40° и D_k 8—10 *а/дм²*. Ag-покрытие твердо, блестяще и обладает прочным сцеплением с основой. М. Мельникова

68137 П. Ванна для электролитического серебрения. Остроу (Bath for electroplating silver. Ostrow Barnet D.) [Elechem. Corp.]. Пат. США 2777810, 15.01.57

Патентуется серебрение из цианистой ванны с добавкой Se^{2+} (0,001—0,003 *г/л*). Блестящие осадки получаются при D_k = 0—7,8 *а/дм²*. Присутствие тиосульфатов или тиоцианидов необязательно. В качестве соединений Se могут употребляться цианистый селен, селениды, селеносульфиты, селенофенолы, селеномочевина. Обнаружено, что при добавлении солей Sb или Pb вместе с соединениями Se при конц. Sb 0,15—0,40 *г/л* и Pb 0,001—0,1 *г/л* осадки получаются равномерные и блестящие; качество их лучше, чем в присутствии одного Se. При наличии NaCl вместо KCN осадки получаются более блестящие. Добавка тиоуразила (0,005—3 *г/л*) в присутствии одного Se, а также с Sb или Pb дает хорошие результаты. Состав ванны (в *г/л*): AgCN 45; NaCl 20; KCN 50; Se(KSeCN) 0,001; $KNaC_4O_4O_6$ 22; сегнетова соль 1; Na-додекансаркозиновый 0,75; D_k = 0—8,4 *а/дм²*, т-ра комнатная. Н. Барабошкина

68138 П. Электролит для никелирования. Штраусс (Bad zur Herstellung galvanischer Nickelniederschläge. Strauss Wennemar) [DEHYDAG Deutsche Hadrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 963389, 9.05.57

Патентуется добавление в электролит смачивающих в-в и блескообразователей. В качестве блескообразователей применяются бинарные смеси солей Mn, Mg, Cr и Al (сульфаты или другие водорастворимые соли) в конц-ии 0,2—1,2 *г/л* (оптимально 0,6—0,9 *г/л*). Наряду с ними могут применяться обычные блескообразователи (органич. в-ва). Смачивающими в-вами служат анионоактивные в-ва (алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкилбензолсульфонаты) или неионогенные в-ва. Пример. Состав электролита (в *г/л*): $NiSO_4$ 210; $NiCl_2$ 60; H_3BO_3 35; ди-*n*-толуолдисульфимид натрия 3,6; алкилпиридинсульфат 0,25; алкилсульфат натрия 1. Блескообразователем служит одна из смесей состава (в *г*): 1) $MgSO_4$ 0,6 + $MnSO_4$ 0,6; 2) $Cr_2(SO_4)_3$ $0{,}6^{-0{,}9}$ + $MnSO_4$ $0{,}6^{-0{,}9}$; 3) $Al_2(SO_4)_3$ 0,6 + $MgSO_4$ 0,6, pH ~ 3; т-ра 50°, D_k = 1,25—2,5 *а/дм²*. Б. Тёмкина

68139 П. Декоративное металлическое покрытие. Фрей (Decorative metal plating. Frey Samuel S.) [Oakite Products Inc.]. Пат. США 2780591, 5.02.57

Процесс получения декоративного полублестящего покрытия с рисунком заключается в анодной обработке изделий в р-ре Na_2SiO_3 и блестящем никелировании. Пример. Очищ. и отполированная деталь из стали, Cu, латуни, обрабатывается анодно в р-ре Na_2SiO_3. Конц-ия SiO_2 2—20 *г/л*; D_a = 0,01—2 *а/дм²*, pH р-ра 10,25—12,20; pH регулируется добавлением фосфатов, карбонатов, боратов, гидроокисей K или Na и H_3PO_4. Напряжение на ванне 1—3 *в*; время обработки 2—60 сек; т-ра р-ра может меняться от комнатной до т-ры кипения, оптимальная 22—28°. Затем детали промываются в воде, декапируются и загружаются в ванну никелирования. Толщина Ni-покрытия 2,5—6,2 μ. Для маркировки изделий перед никелированием на анодированную поверхность резиновым штампом наносится соответствующее обозначение, выявляющееся после никелирования Н. К.

68140 П. Хромирование сурьмы. Смарт (Method of plating chromium over antimony. Smart Clarence F.) [General Motors Corp.]. Пат. США 2764538, 25.09.56

Патентуется способ хромирования Sb и ее сплавов с Pb, Cu, Fe, Cd, Zn и Sn. Электролит содержит 250—430 *г/л* CrO_3 и 2,5—4,3 *г/л* H_2SO_4; т-ра 46—54°, D_k = 19,4—23,7 *а/дм²*. Покрываемые образцы погружаются в ванну и выдерживаются в ней без тока в течение 5—30 сек., после чего включается ток и на поверхность образца наносится слой Cr толщиной ⩽0,25—0,4 μ. При такой толщине осадок Cr, нанесенный на полированную поверхность Sb или ее сплава, является блестящим. Н. Михайлов

68141 П. Электролиз с применением оборудования, меняющего напряжение тока. Токумото Синъити. Японск. пат. 701, 6.02.56

Электролизер для электролиза расплавов разделен диафрагмой, в середине которой имеется отверстие для помещения катода. Аноды расположены по обе стороны диафрагмы. Пример. Аноды графитовые, диам. 6 *мм*, длина 15 *мм*, катод — вращающийся стержень (1500 об/мин) из нержавеющей стали, диам. 6 *мм*, длиной 20 *мм*. Состав электролита (в молях): LiBr 51,7; KBr 22; B.M.N. 15; C.M.N. 1,2; $CaCl_2$ 9,8; $TiBr_3$ 10; т-ра 420°; напряжение постоянного тока 2,5 *в*, сила тока 700 *ма*. На катоде осаждается ровный слой металлич. Ti. Состав B.M.N (в мол. %); $BaBr_2$ 30,56—32,43; $MgBr_2$ 27,78—27,03; NaBr 41,67—40,54. Состав C.M.N (в мол. %): $CsCl_2$ 42,68; $MgCl_2$ 28,57; NaCl 28,57. М. Гусев

68142 П. Электролиз с применением перерывов тока. Тагути, Носаки Хироси, Мидзусима Киёси, Нисияма Рюдзо, Мацуи Есихира, Танака Эйдзи, Токумото Синъити [Токумото Синъити]. Японск. пат. 7568, 18.11.54

Метод электролиза с применением перерывов тока применяют для получения гладких, блестящих покрытий в тех случаях, когда подобное покрытие не может быть получено наложением переменного тока на постоянный (при осаждении металлов, имеющих большое сродство к кислороду). Сглаживание происходит за счет растворения выступов поверхности при выключении тока. Пример. Электролитом служит смесь состава (в *г*): $AlBr_3$ 210; KBr 69; $TiBr_4$ 160; т-ра 190°, анод графитовый; катод — Pb-стержень диам. 3 *мм* и длиной 100 *мм*, сила тока 20 *ма*. Ток прерывистый, ¼ времени процесса идет электролиз; ¾ времени тока нет. Число периодов включения и выключения тока в 1 сек. равно 50. В результате электролиза в течение 5 час. образуется блестящее, серебристого цвета Ti-покрытие. М. Гусев

68143 П. Непрерывный процесс электролиза расплава хлористого титана. Исидзука Хироси. Японск. пат. 4702, 9.07.55

Газообразный $TiCl_4$ восстанавливают током H_2 и получают смесь низких хлоридов титана, основным компонентом которой является $TiCl_3$. Смесь пропускают через расплав фторидов и хлоридов щел. или щел.-зем. металлов и используют в качестве электролита. Анодом служит графит; катодом — титан или другие металлы В результате электролиза получают металлич. Ti. Отработанный электролит регенерируют и вновь используют для получения р-ра, где основным компонентом будет $TiCl_3$, таким образом достигается непрерывность процесса. В. Зломанов

См. также: Пассивирование Zn-электрода в щел. элементах 66975. Хим. р-ция в элементе с MnO_2 66986. Распределение Sb в Pb-аккумуляторе 66987. Определение Cu в Ni-электролитах 67272; Cr^{3+} в р-рах 67286; Fe^{2+} и Fe^{3+} в р-рах $NiSO_4$ 67294. Строение и магнитные характеристики гальванических Ni-осадков 66699. Осаждение Ag 66967. Приготовление шихты для получения Th 67981. Тяжелая вода 66728. Анодные пленки на Ta 66972, 66973. Электроокисление SO_2 66980. Анодное окисление $Pb(CH_3COO)_4$ 67058

КЕРАМИКА. СТЕКЛО. ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА. БЕТОНЫ

Общие вопросы

Редакторы *П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

68144. **К изучению части системы UC — ThC. Новотный, Киффер, Бенесовский, Лаубе** (Zur Kenntnis des Teilsystems UC-ThC. Nowotny H., Kieffer R., Benesovsky F., Laube E.), Planseeber. Pulvermetallurgie, 1957, **5**, № 3, 102—103 (нем.)

Для исследования карбиды U и Th были приготовлены путем нагревания смесей соответствующих окислов с C в вакуумной индукционной печи при 1850°. Смеси составляли из расчета 1 моль окисла на 3 моля C. Полученный ThC отличался сильной пирофорностью. Твердые р-ры ThC — UC готовили двумя способами. В 1-ом случае составляли смесь окислов с C, прессовали из нее таблетки и обжигали последние в среде Ar при 1900° в печи с вольфрамовым нагревателем. Спеченные таблетки измельчали и порошок подвергали горячему прессованию при 1300—1400°. Полученные образцы прокаливали в среде Ar при 1900° в течение 2 час. Указанным способом были приготовлены 2 смеси, содержащие 25 и 50 мол.% ThC, остальное UC. Рентгенографич. исследования показали, что образцы обладают куб. гранецентрированной решеткой с периодами 5,03 и 5,12 kX, соответственно. Полученные значения показывают, что период решетки твердых р-ров ThC — UC меняется линейно с изменением состава от UC 4,229 kX, что говорит о том, что O_2 в нем было больше, готовили путем смешения карбидов Th и U. Смеси подвергали горячему прессованию и обжигали 2 часа при 1900° в Ar. Полученные образцы всегда содержали значительное кол-во O_2 за счет исходных карбидов. Исходный UC имел период решетки, равный 4,229 kX, что говорит о том, что O_2 в нем было больше, чем C. Период решетки ThC был равен 5,212 kX, что больше соответствует ThO. Поэтому полученные твердые р-ры соответствовали ф-ле (U, Th) (O, C). Были приготовлены твердые р-ры, содержащие 10, 20, 30, 40, 60, 80 и 90 мол.% Th (C, O), причем период решетки твердого р-ра увеличивается с увеличением содержания Th. Между UC—UO—ThC—ThO наблюдается полная смешиваемость, хотя с р-цией образования твердых р-ров конкурирует р-ция образования ThO_2. На воздухе окисляется только Th; в пробах карбидов, окисленных при повышенных т-рах, присутствуют $(UTh)O_2$. В. Кушаковский

68145. **Наблюдения над превращениями глинозема при нагревании. Стерленд, Томас, Мур** (Observations on thermal transformations in alumina. Stirland D. J., Thomas A. G., Moore N. C.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1958, 57, № 2, 69—84 (англ.)

Обзор ранее примененных методов и результатов изучения превращений Al_2O_3 при нагревании (главным образом, работ Руксби, Стампфа и Расселла, 1950—1956). Описана методика и результаты изучения физ. и структурных изменений Al_2O_3 при нагревании, проведенного в исследовательских лабораториях Plessey Co (Англия), с применением электронной микроскопии и электронографич. анализа. Исследования проведены на образцах $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, полученных в результате обработки в HCl проволоки из чистого металлич. Al (99,99%). Единственными обнаруженными на спектрографе примесями в образцах были Fe и Si (< 0,001%). Образцы $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ нагревали в электропечи при т-рах 300, 500, 840, 1000, 1100° с выдержкой 5 час. (при 840° 53 часа). Часть образцов $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ предварительно разлагали нагревом в электропечи до 1000° с выдержкой 5 час., затем нагревали в нефтяной печи до 1500° со скоростью подъема т-ры 400° в 1 час, после чего печь выключали. Общий характер микроструктуры образцов изучали при × 2000, а участки, представляющие наибольший интерес — при × 10 000. Электронографич. анализ вели вначале на электронографе (Metropolitain — Vickers, а в дальнейшем на электронном микроскопе R.C.A. EMUV — 3A, который позволяет получить дифракционную картину с участка, выбранного под микроскопом. Приведены 14 фото микроструктур образцов и анализ происходящих превращений с объяснением их механизма. До 500° наблюдается только широкое светящееся кольцо, характерное для картины, наблюдаемой у материалов со столь малыми размерами кристаллитов (~ 10 A), что материал можно считать аморфным. Определение п. п. п. показало на наличие состава, отвечающего $Al_2O_3 \cdot 0{,}7H_2O$, по-видимому, здесь присутствуют аморфная Al_2O_3 и бемит с очень малыми размерами кристаллитов. При 840 и 1000° наблюдается значительная усадка; имеются участки, содержащие большое число гексагон. и угловатых «включений», представляющих собой γ- и k-модификаций Al_2O_3. При переходе от 1000 к 1100° происходят значительные изменения, в том числе конечное образование α-Al_2O_3, сопровождающееся изменением внешнего вида образцов; несмотря на сохранение участков, состоящих из мелких зерен, обнаруживаемых при более низких т-рах, гексагон. и угловатые включения начинают сращиваться, острые углы закругляются. При 1500° размеры частиц уменьшаются, процесс сращивания и закругления происходит в значительно более широких масштабах. Установить точную картину механизма переноса материала при нагревании затруднительно. Спекание обычно состоит из 2 этапов: образование контактных поверхностей между частицами и исчезновение пор. Проведенные исследования установили наличие лишь 1-го этапа спекания. Спекание происходит в материале весьма высокой чистоты при сравнительно невысокой т-ре (на 1000° ниже т-ры плавления). Можно полагать, что это является результатом постепенной перегруппировки атомов в процессе фазового превращения в α-Al_2O_3. Библ. 21 назв. В. Злочевский

68146. **Скоростной химический анализ некоторых силикатных материалов. Беннетт, Холи, Эрдли** (Rapid analysis of somes silicate materials. Bennett H., Hawley W. G., Eardley R. P.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1958, **57**, № 1, 1—28 (англ.)

Описываются методы хим. анализа, позволяющие быстро определять содержание SiO_2, Al_2O_3, $Fe_2O_3 + TiO_2$, $CaO + MgO$ и щелочей в глинах и керамич. изделиях. Каждый элемент можно определять непосредственно без предварительного отделения. Определение одного элемента требует 4 часа, полный анилиз ~ 1 день. Приблизительная точность определений SiO_2 и Al_2O_3: +0,0 до −0,5%. Для $CaO + MgO$ и $K_2O + Na_2O$ точность равна или превышает таковую при обычных методах анализа. Для $Fe_2O_3 + TiO_2$ точность несколько ниже. А. Говоров

68147. **Комплексный термический анализ и его применение в физико-химических и технических исследованиях. Келер** (L'analyse thermique complexe et son utilisation dans les recherches physico-chimiques et techniques. Koehler E.), Bull. Soc. franç. céram., 1958, № 38, 3—10 (франц.; рез. англ., нем.)

Описывается метод и прибор для комплексного термич. анализа, который позволяет получать за одну операцию кривые скорости повышения т-ры, диффе-

ренциально-термич. анализа, усадки и потери веса в исходных материалах или в керамич. массах. Излагается история усовершенствования прибора и описывается последний вариант автоматич. прибора с печью с платиновой нагревательной обмоткой для т-р 1400—1450°. Регистрация всех кривых производится на одной ленте фотобумаги при помощи зеркальной системы; отметка т-ры осуществляется через каждые 100°; исследование ведут на цилиндрич. образцах высотой 20 *мм*, диам. 10—12 *мм* с углублением в 15 *мм* для термопары. Записанные фотограммы перерабатываются затем в кривые свойства в функции от т-ры. Прибор широко применяется для изучения процессов спекания, р-ций в твердых фазах, свойств и поведения исходных материалов и керамич. масс. Приводятся примеры полученных кривых для некоторых масс. В. Злочевский

68148. **Упругость пластичных керамических масс. Бодран, Деплю** (Phénomènes d'elasticité des pates plastiques céramiques. Baudran A., Deplus C.), Bull. Soc. franç. céram., 1957, № 37, 127—134. Discuss., 134 (франц.; рез. англ., нем.)

Общепринято, что керамич. массы подлежат лишь пластич. деформациям. Все же некоторыми исследователями было показано наличие в них упругих деформаций, выявленных диаграммами напряжения — деформация. Авторами сконструирован прибор, позволяющий записывать деформацию под определенной постоянной нагрузкой и специально предназначенный для изучения упругих деформаций керамич. масс. Этот прибор позволил установить влияние следующих факторов: водосодержание масс, начальная деформация масс, продолжительность нагрузки. Из полученных результатов можно заключить, что даже для значительной деформации масса сохраняет некоторую упругость, выражающуюся упругим возвратом образца после снятия напряжения; величина этого упругого возврата, в некоторых пределах, пропорциональна начальной деформации. А. Говоров

См. также: Синтез глинистых минералов 67167. Последние достижения в исследовании глинистых минералов 67215

Керамика

Редакторы *С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова*

68149. **Производство стекла, керамики и огнеупоров. Салливан, Гулиан** (Glass, ceramics, and refractories. Sullivan Eugene C., Gulian Robert G.), Industr. and Engng Chem., 1958, **50**, № 4, A48—A51 (англ.)

Обзор за последние 50 лет. И. Михайлова

68150. **Научная конференция в Будапеште. Виноградов** (Konferencja naukowa w Budapeszcie. Winogradow L.), Szkło i ceram., 1958, 9, № 4, 99—101 (польск.)

68151. **Исследовательская работа по керамике в Австралии. Вильямсон** (Ceramic research in Australia. Williamson W. O.), Ceramics, 1958, 9, № 113, 27—32 (англ.)

68152. **Морфология пор в керамических изделиях, их размеры и распределение. Капиллярометрия. Бремон** (La morphologie des pores dans les produits céramiques leurs dimensions et leur repartition. Capillarométrie. Brémond P.), Bull. Soc. franç. céram., 1957, № 37, 23—37. Discuss., 37—38 (франц.; рез. англ., нем.)

Суммарная пористость керамич. изделий не характеризует строения (С) их черепка. Поведение в службе и некоторые их физ. свойства зависят в значительной степени от размеров и кол-ва пор в черепке, которые характеризуют его С. С может быть количественно оценено путем определения диаметра «эквивалентного капилляра», подобно тому как зерно «эквивалентного диаметра» характеризует зерновой состав порошка. Методы определения С пор черепка (капиллярометрия) основываются на законе Жюрэна $p = 4\lambda \cdot \cos\Theta/d$, где p — давление, *г/см*², λ — поверхностное натяжение жидкости, *дн/см* (для воды $\lambda = 75$); Θ — краевой угол смачивания (для воды $\cos\Theta = 1$), d — диаметр капилляра, μ. Для воды $d = 3000/p$. Для определения этой зависимости применяют статич. или динамич. методы. Детально описан динамич. метод определения $d = f(p)$, основанный на замере кол-ва воздуха, проходящего через поры насыщенного водой плоского образца при различных давлениях; сторона образца, противоположная стороне входа воздуха, покрывается слоем воды. В отличие от определения газопроницаемости, осуществляемом на сухом образце, при котором все капиляры участвуют одновременно, в данном методе капилляры различных размеров подключаются постепенно, по мере повышения давления, вначале наиболее крупные, затем тонкие. Опытами установлено, что метод обеспечивает получение воспроизводимых результатов; было признано целесообразным производить замеры при повышающемся давлении на образцах стандартной толщины $\sim$ 1 *см*). Приводятся результаты замеров (в виде кривых в координатах объем воздуха — давление) для образцов из различных глин с добавками 15% шамота или без него, обоженных при 1000°, алюмосиликатных огнеупоров (муллит, 20—25% Al_2O_3, 35—40 Al_2O_3), динасового стеклоприпаса и строительного кирпича при разных т-рах обжига (850—1050°). Примененная методика капиллярометрии позволяет выявить различие в С пор различных карамич. изделий, что может быть использовано для суждения об их поведении в службе. В. Злочевский

68153. **Керамические массы и их приготовление в США. Керстан** (Keramische Massen und ihre Aufbereitung in den USA. Kerstan W.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1958, 35, № 3, 78—82 (нем.)

Массозаготовительные цеха американских з-дов по сравнению с немецкими занимают значительно меньшие площади, так как они не нуждаются в грубом и тонком помоле каменистых материалов, получая их тонкомолотыми в плотных 50-*кг* бумажных мешках. Тонина помола составляет 0,5—1% остатка на 6400 *отв/см*². Большое внимание уделяется качеству сырьевых материалов и тщательности их сортировки. Каждая партия поставляемого сырья сопровождается контрольной картой, в которой, помимо данных хим. анализа, отмечаются и основные свойства материала и поведение его в типовой рецептуре масс. Так, напр., в контрольной карте, прилагаемой к поставляемому каолину или глине, помимо хим. анализа, даются кривая коэф. расширения, зерновой анализ, влажность, значение pH, вязкость с добавками электролита, линейная и объемная усадка при сушке, прочность на изгиб в воздушном состоянии, линейная и объемная усадка, прочность на изгиб, пористость и цвет после обжига на 1250 и на 1380°. Обращается внимание на широкое применение в США новых сырьевых материалов — нефелинового сиенита, литиевых минералов (лепидолита, амблигонита, петалита), талька, волластонита. Системы: лепидолит — амблигонит (973°) и лепидолит — нефелин — сиенит — тальк (1050°) легли в основу разработки низкотемпературных керамич. масс с поразительно высокой просвечи-

ваемостью. Большой интерес представляют массы стеновых плиток для однократного обжига состава (в %): 70 волластонита, 30 жирной глины с утильным обжигом при 1160° в течение 54 мин. Приводятся составы полуфарфоровых масс для санитарных изделий. В заключение отмечается, что для характеристики керамич. сырьевых материалов данных хим. анализа является совершенно недостаточным, необходим их термографич. анализ. С. Туманов

68154. **Керамические покрытия на металлах для преодоления теплового барьера. Беллер** (How ceramics help metals beat heat barrier. Beller William), Amer. Aviat. 1957, **21**, № 15, 43—44 (англ.)

Керамические покрытия, позволяющие обеспечить тепловую устойчивость всех металлов от магния до высоколегированных сплавов, находят широкое применение в авиации, в частности в камерах двигателей внутреннего сгорания с целью увеличения продолжительности их эксплуатации, для защиты от нагрева аэродинамич. поверхностей и в решении проблемы возвращения в атмосферу управляемых снарядов. Эти покрытия должны характеризоваться хим. устойчивостью при высоких т-рах, тепловым отражением или тепловой эмиссией поверхностной твердостью с улучшенным сопротивлением эрозии, износу и трению при повышенных т-рах, сопротивлением вибрации и тепловой изоляцией. Для изготовления керамич. покрытий используются огнеупорный материал и какое-либо флюсующее средство (соединение Li). Керамич. покрытие наносится на металл или распылением в пламени, или обжигом в печах. Процесс нанесения распылением в пламени дорогостоящий и не обеспечивает получения такого прочного сцепления покрытия с металлом, как обжиг в печах. Компанией Gulton Industries, Inc. разработаны керамич. покрытия для следующих металлов, устойчивых в указанных ниже температурных интервалах: Al, 650—680°, низкоуглеродистая сталь, 760—870°, нержавеющая сталь и низколегированные сплавы, 926—1038°, сверхсплавы и спец. сплавы, более чем 1150°. Приведены характеристики серии керамических покрытий для различных металлов и сплавов. Указывается, что толщина покрытий составляет 0,0127—0,0254 *мм*. Испытания покрытий производятся непосредственно факелом пламени с т-рой 1200°, направленным перпендикулярно к металлич. пластине. Т-ра испытуемой поверхности достигает 650—704°. Сопротивление термич. шоку определяется погружением раскаленной пластины в воду (8 циклов). Разработаны керамич. покрытия на основе сверхогнеупора — нитрида бора. В этих покрытиях в качестве флюсующего средства используются соединения Li. Основным направлением в работах по покрытиям является направление по снижению кол-ва «фритты» или ее исключению. Указывается, что компания Norton Co. разработала покрытия из чистых окислов (Al_2O_3), устойчивые до 1870°. Опробованы покрытия из ZrO_2, $ZrSiO_4$, форстерита, TiO_2 и фарфора методом распыления в пламени. Эти покрытия оказались пористыми и не защищали металл от окисления. Г. Масленникова

68155. **Применение силиконов при изготовлении и использовании гипсовых форм. Рено** (Applications des silicones à la fabrication et à l'emploi des moules en plâtre. Renault Pierre), Ind céram., 1958, № 495, 83—88 (франц.)

При изготовлении гипсовых форм для отливки керамич. изделий смазка моделей р-ром натриевого или калиевого мыла иногда не обеспечивает хорошего отделения форм. Применение р-ров метилсиликонатов Na и K обеспечивает абс. гидрофугацию поверхностей модели и, следовательно, хорошее отделение отливок. Возможно также вводить силиконы непосредственно в воду затворения гипса или употреблять их совместно с мыльной обмазкой. Рассматривается влияние силиконов на сроки схватывания. гипса. А. Говоров

68156. **Способ построения и расчета стеатитовых масс. Клуг** (Vorschlag für den Aufbau und die Berechnung von Steatitmassen. Klug Jacob), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1958, 91, № 2, 22—25 (нем.)

Приводятся расчеты составов стеатитовых масс на основе ф-л Зегера, использовавшихся ранее только для оценки сырьевых материалов. Исходными данными для расчетов служат результаты полного хим. анализа сырья и применяемых добавок. Для изготовления материалов, отвечающих повышенным требованиям, рекомендуется вводить тальк в массу в максимально возможном кол-ве. В состав масс, отвечающих менее высоким требованиям, вводятся соответствующие добавки (каолин, пластичная глина, легко спекающиеся и фарфоровые массы), состав которых также пересчитывается по ф-лам Зегера. Указывается, что ф-лы Зегера позволяют легко составлять опытные массы и воспроизводить их составы не по весовым, а по мол. частям. Г. Масленникова

68157. **Стеатитовые массы с повышенной механической прочностью после обжига. Виноградов, Омелянчук** (Tworzywa steatytowe o zwiększonej wytrzymałości mechanicznej po wypaleniu. Winogradow Leon, Omelańczuk Jan), Szkło i ceram., 1957, **8**, № 10, 278—281 (польск.)

Обзор литературы по вопросам изготовления ВЧ-стеатитовой радиокерамики (Р) повышенной механич. прочности ($\sigma_{изг} \geqslant 1400$ *кг/см²*) согласно требованиям GOST 5458/50. Рассмотрено влияние добавок BaO, CaO, Fe_2O_3, ZnO и огнеупорных глин на механич., физ. и диэлектрич. свойства керамики системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Изложены результаты работ С. Н. Грачева по изготовлению Р из онотского талька и латненской огнеупорной глины с добавкой 3—15% $BaCO_3$. Добавка $BaCO_3$ позволяет снизить т-ру обжига Р до 1250—1320° и получить изделия с диэлектрич. постоянной до 8,7 (при 15° и 1 *мгц*). В стеатитовых массах может присутствовать $\leqslant 1,5\%$ Fe_2O_3; дальнейшее повышение его содержания резко повышает диэлектрич. потери. Замена в массах талька на $MgCO_3$ сильно увеличивает усадку масс в обжиге. Небольшая добавка ZnO благоприятно отражается на повышении механич. прочности Р. При добавке к массам огнеупорных глин содержание в последних R_2O не должно быть более 0,5%. С. Глебов

68158. **Стеатитовые массы с повышенной механической прочностью после обжига (исследовательская часть). Виноградов, Омелянчук** (Tworzywa steatytowe o zwiększonej wytrzymałości mechanicznej po wypaleniu. (Cz. doświadczalna). Winogradow Leon, Omelańczuk Jan), Szkło i ceram., 1958, 9, № 4, 101—106 (польск.)

Были проведены исследования возможности получения стеатитовых масс (М) для электротехнич. фарфора повышенной механич. прочности. В качестве основных компонентов М использовали китайский или египетский тальк (сырой и обожженный при 900°), $BaCO_3$ и $MgCO_3$; в качестве добавок — огнеупорные глины (часовярскую или Вильдштейн) и бентонит и минерализаторы: ZnO, ZrO_2 и PbO. Сырье сначала мололи на бегунах и в шаровых мельницах, затем составляли М по весу. Всего было составлено 5 партий М, отличавшихся по составу исходного сырья, добавок и минерализаторов (в кол-вах 2, 4 и 6%); общее число исследованных М составило 22. Смешанные М были подвергнуты мокрому помолу в лабор. фарфоровых мельницах, при соотношении М : шары : вода =

1:1:1, в течение 48—50 час., до остатка на сите 0,06 *мм* < 1,5%. Затем М сушили, снова увлажняли до 8,5—9%, предварительно прессовали при давл. 280 *кг/см²*, дробили прессовки в порошок 0,3—1,5 *мм* и из порошка прессовали при давл. 300 *кг/см²* и влажности 7,5% (или вытягивали из пластич. М образцы на лентпрессе) необходимые образцы для механич. и электрич. испытаний. Для возможности точной механич. обработки образцов перед обжигом заготовки пропитывали горячим парафином, обрабатывали образцы и удаляли из них парафин при 200°. Обжиг образцов производили в силитовой печи в течение 17—21 час. при конечной т-ре 1350—1370° причем тщательно следили за спеканием образцов в конечном периоде путем выемки образцов и их осмотра. Усадка масс в обжиге составляла 10—16%; наилучшие массы имели усадку 14,5—16%; интервал спекания стеатитовых М колебался в пределах 10—15°. σ(изг.) определяли на цилиндрич. образцах, диам. 8—10, длиной 70—75 *мм*; для лучших М σ(изг.) = 1420 *кг/см²*, по сравнению с 1010 *кг/см²* для обычной промышленной польской стеатитовой М. Электрич. свойства (диэлектрич. проницаемость ε, ее температурный коэф., коэф. потерь tg δ и пробивное напряжение) определяли на стандартных образцах с Ag-покрытием. Наилучшие механич. и электрич. свойства обнаружила М состава (вес.%): тальк китайский сырой 51, то же жженный 17,4, $BaCO_3$ 10,2, $MgCO_3$ 8,17, ZnO 2, глина часовярская 7,15, бентонит 4,08. Введение в М ZrO_2 сильно снижает пластичность М и не дает особых преимуществ; введение PbO мало повышает механич. свойства. Образцы из М пластич. формования имеют более высокую механич. прочность, чем прессованные из полусухих масс. С. Глебов

68159. Реабсорбция. Давенпорт, Фаррингтон (Reabsorption. Davenport S. T. E., Farrington N. W.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1958, 57, № 3, 161—182. Discuss., 183—186 (англ.)

Изучалось влияние реабсорбции (Р) влаги из окружающей среды высушенным сырцом (кирпичами, изготовленными на ленточном прессе, и кровельной черепицей) на образование трещин в изделиях в лабор. и производственных условиях, а также зависимость между Р и основными свойствами глин. В сырце, который высушивали до остаточной влажности ниже равновесного (для данной глины и среды) состояния и затем выдерживали в этой среде, образуются трещины. Результаты опытов показывают, что чем на большую глубину от поверхности высушены изделия, тем значительнее образование трещин, что имеет место, в частности, при последующем обжиге в туннельных печах. Чтобы предотвратить Р следует исключать всякие перерывы в производственном потоке изделий между сушилками и печами, особенно, если сырец хорошо высушен; если образование перерыва становится неизбежным, не следует сушить изделия ниже равновесного состояния глины. Полученные в лабор. условиях данные показывают, каким путем происходит Р и как колеблются величины Р у различных глин. Были определены и приводятся кривые зависимости между значениями Р и величинами воды затворения, пластичностью (по Пфефферкорну), зерновым составом, воздушной и огневой усадками, п.п.п., водопоглощением и σ(изг.) для различных глин. Обнаружено наличие хорошего соответствия между величинами Р и некоторыми из перечисленных параметров, в связи с чем Р глины приписывается значение фундаментального показателя свойств глины, а измерение величины Р глины предлагается использовать в качестве быстрого метода для определения качества глины. В. Злочевский

68160. Механизм вспучивания глин. Элерс (The mechanism of lightweight aggregate formation. Ehlers Ernest G.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1958, 37, № 2, 95—99 (англ.)

Исследовались 6 образцов хорошо вспучивающихся сланцев и глин с целью выявления причины вспучивания. Высушенные при 120° образцы помещали в газовую печь и выдерживали их при 1035—1315° в течение 3, 5, 10 и 15 мин. Определяли об. вес и минералогич. состав вспученных образцов. Специально сконструирован аппарат для извлечения газов, заключенных в ячейках вспученных образцов сразу после их выгрузки из печи. У образцов из 5 глин этот газ оказался чистым CO_2; у одной — CO_2 с небольшим кол-вом SO_2. Минералогич. анализ показал, что CO_2 образуется в результате разложения $CaCO_3$ и $Ca(Fe, Mg)(CO_3)_2$. Скорость нагрева имеет первостепенную роль для вспучивания и зависит в основном от газообразующего минерала. В случае наличия в сырье карбонатов образцы необходимо быстро нагревать до т-ры оплавления, так как при медленном нагреве почти весь CO_2 успевает выделиться уже до 925°, и при дальнейшем нагреве до 1315° вспучивания уже не происходит. Автор полагает, что при резком нагреве глины выделению CO_2 препятствует поверхностное оплавление образцов, наступающее до того, как внутри их начинает выделяться CO_2. Для глин, содержащих не карбонатные газообразующие минералы, диссоциирующие при высоких т-рах порядка 1090—1315°, быстрое нагревание не обязательно. А. Говоров

61861. О взаимосвязи между величиной коэффициента насыщения «S», объемным весом черепка и степенью обжига. Мак (Zum S-Wert, Scherbenraumgewicht und Brenngrad. Maack Paul), Ziegelindustrie, 1956, 9, № 14, 521—526 (нем.)

На кирпичах с об. весом γ 1,58—2,03 *г/см³* и соответственно коэф. насыщения S 0,82—0,47 установлено, что с увеличением γ значение величины S уменьшается. Указываются 2 способа повышения величины γ с целью достижения более благоприятного значения S: 1) увеличение т-ры обжига; 2) увеличение продолжительности выдержки при пониженной максим. т-ре обжига. Лучшим считается 2-й способ, осуществляемый путем удлинения зоны обжига, так как в этом случае оказывается возможным сохранить на прежнем уровне (или даже повысить) производительность печи. По данным автора, удлинение времени выдержки при максим. т-ре на 15% обеспечивает для некоторых глин снижение т-ры обжига на 10%. Отмечается значительное различие между сроками обжига кирпича, принятыми в пром-сти и достигнутыми в лабор. условиях. В связи с этим рекомендуется проведение работ с целью максим. приближения промышленных сроков обжига к лабораторным. П. Беренштейн

68162. Оценка морозостойкости кирпича. Брейер (Wo stehen wir heute mit der Garantierung der Beständigkeit von Ziegeln? Breyer H.), Schweiz. Tonwaren-Ind., 1957, 60, № 5, 3—6 (нем.)

Доказывается правильность оценки морозостойкости кирпича по величине коэф. насыщения S. Приводятся эксперим. данные, характеризующие влияние методики определения S на его величину. В качестве наиболее объективной рекомендуется методика определения S, по которой свободное водопоглощение устанавливается через 5 суток, а максим. водопоглощение при давл. 150 *ати*. П. Беренштейн

68163. Цветной кирпич. Сергеев С., Строит. материалы, 1958, № 1, 9—10

Описан опыт произ-ва цветного лицевого силикатного кирпича на Горьковском силикатном з-де треста №15 путем добавки к известково-песчаной массе

красителя (цемянки, молотого шлака, пиритных огарков и др.). Применение этого кирпича при облицовке 4 зданий на Автозаводском шоссе в г. Горьком вместо запроектированных оштукатуренных железобетонных плит позволило сэкономить 700 000 руб. Приведена технологич. схема изготовления цветного силикатного кирпича по дезинтеграторному способу. Д. Шапиро

68164. **Наблюдения за возникновением волосяных трещин на индийской черепице. Рой** (Observations on delayed crazing of Indian tiles. Roy S. B.), Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull., 1957, **4**, № 2, 76—82 (англ.)

Приводятся результаты сравнительного изучения сопротивления возникновению волосяных трещин на индийской, английской, немецкой и японской глазурованной черепице. В качестве показателей при оценке сопротивления возникновению трещин были использованы результаты определения водопоглощения и автоклавирования под давл. 3,1; 4,7; 6,36; 7,9 и 9,5 *кг/см²* в течение 1 часа и под давл. 6,3 *кг/см²* в течение 2 час. Отмечается, что с повышением значений водопоглощения возрастает тенденция к возникновению волосяных трещин. Однако четкой зависимости между названными характеристиками не установлено. Указывается, что в результате автоклавирования индийской глазурованной черепицы получены более высокие показатели по сравнению с подобными показателями для черепицы иностранных фирм. Г. Масленникова

68165. **Производительность туннельной печи увеличена с 50 000 до 104 400 штук кирпича в сутки.—** (Boosts tunnel kiln output 50 000 per day to 104 400 solid from one tunnel kiln.—), Brick and Clay Rec., 1956, **129**, № 1, 44—49 (англ.)

68166. **Изучение американских огнеупорных глин штатов Миссури и Кентукки для производства доменного припаса. Коти, Суга, Намэиси** (Kochi Toru, Suga Otokichi, Nameishi Naoyuki), Ёгё кёкайси, Yogyo kyokai shi, J. Ceram. Assoc., Japan., 1957, **65**, № 744, 307—314 (японск.; рез. англ.)

Произведены лабор. исследования 8 сортов американских огнеупорных глин. Выяснилась возможность их использования для изготовления огнеупорного припаса для доменных печей. Хим. исследование показало, что миссурийская огнеупорная глина (МОГ) является весьма чистой по составу (высокое содержание Al_2O_3 и низкое содержание Fe). Миссурийская полуогнеупорная глина (МПГ) почти такая же по составу, что и кентуккская огнеупорная глина (КОГ). МОГ и КОГ пластичные. Минералогич. исследование показало, что МОГ — чистый каолинит, но КОГ и МПГ состоят, главным образом, из небольшого кол-ва каолинитовых минералов с малыми кол-вами SiO_2. Пластичные глины содержат каолинитовые минералы и значительные кол-ва SiO_2. Проведены физ. исследования (термич. расширение, тепловой баланс, вязкость, изменение пористости или плотности после обжига). Глины классифицированы на 3 группы I — МОГ, II — КОГ и МПГ, III — пластичная глина. Из этих глин на з-дах производится доменный припас, который сравнивается с продукцией американских и немецких заводов. Резюме авторов

68167. **К производству заправочного порошка «мартенит». Иванов Е. В.**, Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т огнеупоров, 1956, № 1, 59—70

Описан опыт освоения и технология произ-ва синтетич. магнезиального металлургич. порошка мартенит (М) на з-де «Магнезит»; М предназначается для ремонта подин и откосов основных мартеновских печей. В отличие от основного проекта была доказана возможность изготовления М из сырого магнезита и доломита с добавкой железной руды или окалины. З-дом освоена заготовка и корректировка шлама в существующих производственных условиях. Изготовленный в кол-ве 1300 *т* М имел следующий состав (в вес.%): SiO_2 5,6—6,9, R_2O_3 8,6—14,3, CaO 11,4—16,7, MgO 66—73,6; М был опробован в ряде мартеновских цехов для горячего ремонта подин; подтверждено, что применение М сокращает время наварки. Рекомендуется организовать произ-во М с более высоким содержанием MgO, в состав которого входило бы $\leqslant$15% фракции < 0,8 *мм*. Библ. 8 назв. В. Злочевский

68168. **О взаимодействии хромита с некоторыми минералами. Сообщение 1. Зубаков С. М.**, Тр. Ин-та стр-ва и стройматериалов АН КазССР, 1958, **1**, 170—190

Микроскопическим (иммерсионным) и рентгенографич. методами были изучены результаты взаимодействия зерен сарановского хромита (Х) (2—3 *мм*) с зернами окислов и минералов (М) (< 1 *мм*): MgO, $MgAl_2O_4$, Al_2O_3, $MgCr_2O_4$, Cr_2O_3, $MgFe_2O_4$, Fe_2O_3, SiO_2, Mg_2SiO_4. М изготовляли синтетически из х. ч. исходных окислов путем тщательного смешивания в стехиометрич. соотношениях (зерно < 0,06 *мм*), прессования при 1000 *кг/см²* и однократного обжига при 1600° с выдержкой 4 часа. Состав Х-содержащих образцов (в %): Х 50, М (или окисла) 50; всего было изготовлено 18 видов образцов из крупного Х и грубозернистых (1—0 *мм*) (9 масс) или 9 мелкозернистых масс (0,06—0 *мм*). Прессованные образцы обжигали 3 раза при 1650° с выдержкой 4 часа. В большинстве грубозернистые Х-содержащие образцы не имели прочной связи с окружающими М и окислами. Из них выделяли зерна Х и кусочки окружающей массы и подвергали их исследованию; выделение зерен Х из мелкозернистых масс также удавалось, но с бо́льшими затруднениями (под микроскопом). В результате установлено, что при обжиге Х-содержащих масс образуются различные кол-ва (12—62%) непросвечивающих зерен хромшпинелидов, изменяется структура хромпикотита, содержащегося в сарановском Х, и в качестве новых М образуются форстерит, магнезиоферрит, магнетит, гематит, тридимит, энстатит и шпинели сложного состава. С уменьшением размера зерен реакционная способность исходных компонентов шихты повышается. В. Злочевский

68169. **Петрографическое определение пригодности хромитов для хромомагнезитовых огнеупоров. Лайнам, Николсон** (Petrological determination of the suitability of chromite for chrome-magnesite bricks. Lynam T. R., Nicholson A.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1957, **56**, № 4, 190—199 (англ.)

Рост хромомагнезитового кирпича (ХМК) в обжиге и разбухание его в службе при взаимодействии с окислами Fe обычно приписывают влиянию хим. состава хромита, в частности, высокому содержанию окислов Fe и низкому Al_2O_3 и SiO_2. Подобная гипотеза является слишком упрощенной и может привести к неправильным выводам о пригодности хромитов (Х) для произ-ва ХМК. Были проведены петрографич. исследования микрошлифов сырого и обожженного Х (турецкого, трансваальского, родезского, греческого и шотландского) и обожженного ХМК из этих видов Х (типа 70 : 30); одновременно определяли хим. состав, п.п.п., об. вес, линейный рост при обжиге на 1400° и показатель разбухания. Приведены фото микроструктур. Исследование показало, что при выборе Х следует учесть, наряду с хим. составом, строение зерна Х. Для сокращения объемных изменений зерна Х должны быть крупными, а кол-во трещин в них — миним. Суммарная поверхность зерен Х в породе имеет первостепенное значение

и связана прямой зависимостью с последующим увеличением объема. Так, турецкий и шотландский X, имеющие зерна > 1 *мм*, дают наименьшее разбухание (~4,5%) и малый рост в обжиге; необорот, греческий и родезский (< 0,02 *мм*) дают рост 2—3,5% и разбухание 27—37%. В дискуссии по докладу отмечалось, что т-ра обжига для ХМК 1400° являлась недостаточной и ее следовало повысить до 1500°. В. Злочевский

68170. Основные направления в улучшении конструкций печей огнеупорной промышленности. Гатовский А. М., Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. М-во черной металлургии СССР, 1957, 12, 94—113. Дискус., 153—169

Описаны конструкции и режим работы туннельных и вращающихся печей и перспективы развития туннельных печей для обжига огнеупоров в СССР. Особое внимание уделено высокотемпературным печам (1600—1650°), вопросу о распределении т-ры по сечению печного канала, методам уменьшения неравномерности т-р по вертикали в различных зонах туннеля (горелки беспламенного горения в нижней части садки, поперечное перемешивание газов в зоне подогрева, вентиляция контрольного коридора) и организации зоны обжига. Указаны общие направления в конструировании и характеристики туннельных печей по произ-ву массовых изделий за рубежом: распределенная подача топлива и отбор дымовых газов, наличие горелок для выравнивания т-р по вертикали, большое кол-во горелок в зоне обжига, работающих на подогретом воздухе (250—400°), автоматич. пропорционирование газа и воздуха, рекуператоры в зоне остывания, надежное отделение контрольного коридора от рабочего пространства. Отмечен повышенный уд. расход топлива и большая длительность обжига по сравнению с печами СССР. Указано на неэкономичность работающих вращающихся печей из-за неудовлетворительного использования тепла отходящих газов (до 700—800°). Рассмотрены устройство и применение подготовительных решеток (Леполь-Полизиус в ГДР), снижающих т-ру отходящих газов до 250—300°, и циклонных теплообменников (ФРГ, США), улучшающих качество продукции (клинкера). В дискуссии указывалось на необходимость дальнейшей разработки методов испытаний огнеупорных материалов, на необходимость организации произ-ва электроплавленных огнеупоров, доломитового кирпича и повышения качества кирпича для сталеразливочных ковшей. М. Степаненко

68171. Электрическая печь для обжига огнеупоров при высокой температуре. Кавалье, Ирбен (Four électrique pour la cuisson des réfractaires à haute température. Cavalier G., Urbain G.), Ind. céram., 1957, № 492, 351—352 (франц.)

Описана конструкция высокотемпературной (до 1800°) лабор. электрич. печи с рабочим пространством 300 × 170 × 150 *мм* при окислительной среде. Нагрев печи осуществляется 8 трубчатыми нагревателями, состоящими из огнеупорных трубок из Al_2O_3 (диам. внутренний 12, наружный 16 *мм*), внутри которых помещены спирали, диам. 9—10 *мм*, длиной 300 *мм* из Mo-проволоки диам. 1 *мм*, с числом витков ~100. На концы трубок намотано несколько слоев асбеста, на которые надеты трубчатые дюралевые наконечники с цилиндрич. отростком. Через наконечники посредством трубок из неопрена (он не пропускает H_2 и обладает высокой теплостойкостью) подводят защитный чистый H_2. Нагреватели расположены равномерно внутри рабочего пространства и соединены в две параллельные группы; общее их сопротивление составляет несколько десятых *ом* при комнатной т-ре и 5 *ом* при 1800°. Для подачи электроэнергии служит автотрансформатор, регулирующий напряжение от 0 до 220 *в*, ступенями по 20 *в*; при максим. т-ре мощность 9—10 *ква*. Для достижения т-ры 1800° затрачивается ~ 30 час. и несколько больше на охлаждение. Срок службы нагревателей ~ 400 час. (7—8 циклов нагрева). В. З.

68172. Практическая металлизация технической керамики. Стеффи (Practical metalizing of technical ceramics. Steffey Raymond C.), Metal Finish., 1957, 55, № 11, 56—61 (англ.)

Поверхность металлизуемой керамики должна быть возможно более плотной и свободной как от органич., так и от неорганич. загрязнений. Обезжиренные и очищ. известными методами детали сушатся и прокаливаются в электрич. муфеле при 500°. Металлич. покрытия обычно состоят из тонких порошков таких материалов, как Ag, Pt, в сочетании с органич. связующим. В качестве флюса к пасте добавляется легкоплавкое стекло. Опыт показывает, что лучшее покрытие дает паста с 65—70% Ag. Очень важно, чтобы во время работы паста постоянно перемешивалась. Сосуд плотно закрывается во избежание конденсации паров воды, которые в металлич. покрытии дают сквозные наколы. В качестве разбавителей густой пасты служат драколиновое масло, терпентин, толуол, бутиловый спирт, бензин. Металлизация может производиться окунанием, распыливанием или ручным способом с помощью кисти. Существуют машинки для серебрения внутренних поверхностей цилиндрич. деталей с производительностью 13 000—15 000 шт. изделий за 8 час. В помещении для серебрения рекомендуется иметь установку по кондицированию воздуха для обеспечения постоянной вязкости пасты. Обжиг производится в непрерывно действующих электрич. туннельных печах в окислительной среде. Более длительный обжиг при более низких т-рах дает лучшие результаты. При быстром обжиге масла не успевают улетучиваться и пленка трескается. Необходимо их удалить до 500°. Рекомендуется т-ру обжига пасты с 65—70% Ag поддерживать ~660°. Дается схема и краткое описание электрич. туннельной печи. Нормально обожженное покрытие должно иметь матовую серебристо-серую окраску. Пережженный образец показывает остеклованную поверхность. С недожженного образца слой Ag легко снимается ножом. После обжига Ag необходимо скорейшее гальванич. покрытие его слоем Cu, так как быстро образующаяся на поверхности Ag окисная пленка препятствует хорошей адгезии медного слоя. Омеднение слоя Ag необходимо для хорошего припаивания к нему металлич. частей, так как без слоя Cu легкоплавкие припои в процессе припаивания быстро растворяют слой Ag. Медное покрытие быстро спаивается, но если после омеднения прошел значительный промежуток времени, то поверхность Cu окисляется и не принимает припоя, поэтому рекомендуется спаивание производить тут же после омеднения. В случае же спаивания после определенного промежутка времени необходимо гальванич. покрытие Cu слоем Sn, которое позволяет производить и в этих условиях надежное спаивание. Дается описание условий гальванизации и спаивания. Приводятся рецептуры медной и оловянной гальванич. ванн. С. Туманов

68173. Влияние жидких сред на спекание металлов. Эйзенкольб, Кальнинг (Über den Einfluß flüssiger Medien auf das Sintern von Metallen. Eisenkolb Friedrich, Kalning Ilgwar), Chem. Techn., 1958, 10, № 2, 96—99 (нем.)

В опытах на модельных образцах изучалось влияние расплавов неорганич. солей на спекание порошкообразных металлов. Установлено, что в некоторых расплавах неорганич. солей происходит активация поверхности металла, обеспечивающая его перенос.

Активи
в высо
спекаем
следует
лич. р
порошк
не выз
вают п

68174.
вальн
ние.
aspec
Introd
mly
77—8
I. Ха
кругов,
астроно
треугол
водится
и обозн
абрази
дарту
алфави
мый т
5) тип
кругов,
ведены
зивного
II. Д
(АИ) н
корунд
кий 97
из бокс
98,3% S
характе
номера
зивных
зуются
ции 8
употреб
(в вес.
7,3—21,
0—18,3,
0,1—1,8
Обжиг
шения
щих и
скорлу

68175.
ниоби
ный,
Überg
und
sovs
№ 3,
Соеди
IVa — V
годы
так ка
соедине
и огне
W, Si
Nb и Та
были
которые
скопич.
была п
устойчи
комбин

Активированные разложением смешанных кристаллов в высоком вакууме поверхности имеют повышенную спекаемость. На такой поверхности большой частицы следует ожидать большого числа дефектов кристаллич. решетки, обстоятельство, которое в тонких порошках способствует сильному спеканию. Среды, не вызывающие активации поверхности, не оказывают никакого влияния на спекание металла.

С. Туманов

68174. **Технические аспекты производства шлифовальных кругов на керамической связке. I. Введение. II. Материалы и составы. Гормли** (Technical aspects of vitrified grinding wheel manufacture: I. Introduction. II. Materials and compositions. Gormly M. W.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1958, **37**, № 2, 77—80; № 3, 144—147 (англ.)

I. Характеристики черепков всех шлифовальных кругов, число номенклатур которых может достигать астрономич. величин, могут быть представлены в виде треугольной диаграммы: зерно — связка — поры. Приводится система маркировки кругов, принятая в США и обозначающая в последовательном порядке: 1) тип абразива (напр., A — Al_2O_3); 2) размер зерна по стандарту сит США; 3) степень твердости (по буквам алфавита: *A* — самый мягкий; *L* — средний; *Z* — самый твердый; 4) № структуры (от № 1 до № 16); 5) тип связки (буквой); 6) марка связки или вида кругов, устанавливаемая з-дом-производителем. Приведены данные об оценке термина «твердость» абразивного инструмента и системы рецептов.

II. Для изготовления абразивных инструментов (АИ) на керамич. связке в США применяют: электрокорунд (ЭК) 3 видов — вязкий 95,2% Al_2O_3, полухрупкий 97,4% и хрупкий 99,2% (первые два получают из боксита, третий из технич. Al_2O_3) и SiC (черный 98,3% SiC, зеленый — 99%). Зерновой состав абразива характеризуется содержанием фракции точно данного номера 45—40% и комплексной 80—65%, а для абразивных шлифпорошков 60%; порошки 240 характеризуются содержанием основной и комплексной фракции 8 и 38% соответственно. Приведены наиболее употребительные составы связок для АИ из ЭК и SiC (в вес.% соответственно): SiO_2 58—69, 65—82; Al_2O_3 7,3—21,8, 11,4—20,4; Fe_2O_3 0,4—3,5, 0,2—0,3; B_2O_3 0—18,3, 0—10,0; CaO 0,3—6,3, 0,2—1,4; MgO 0,2—2,2, 0,1—1,8; K_2O 0,1—5,7, 1,5—6,0; Na_2O 1,2—3,5, 1,4—3,3. Обжиг АИ производится при 1300—1350°. Для повышения пористости АИ применяют введение выгорающих или сублимирующихся в-в: опилок, ореховой скорлупы, кокса, парадихлорбензола и нафталина.

Н. Згонник

68175. **Силикобориды переходных металлов ванадия, ниобия, тантала, молибдена и вольфрама. Новотный, Киффер, Бенесовский** (Silicoboride der Übergangsmetalle Vanadin, Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram. Nowotny H., Kieffer R., Benesovsky F.). Planseeber. Pulvermetallurgie, 1957, 5, № 3, 86—93 (нем.)

Соединения переходных металлов (М) групп IVa — VIa периодич. системы с Si и B за последние годы подвергались многократным исследованиям, так как некоторые из них образуют интерметаллич. соединения, обладающие высокой искроустойчивостью и огнеупорностью. Из чистых порошкообразных Mo, W, Si (99,9%), B (95—96%) и чистых гидридов V, Nb и Ta путем спекания или плавки в электрич. дуге были получены тройные соединения M с Si и B, которые были подвергнуты рентгенографич., микроскопич. и термоаналитич. исследованиям; часть проб была подвергнута определениям твердости и искроустойчивости. В результате было установлено, что комбинированные силициды и бориды высокоплавких M представляют интерес не только как высокотемпературные материалы, но и с кристаллохим. точки зрения. В областях > 60 ат.% металлич. системы отличаются тройной структурой T_2 (типа Cr_5B_3) с примерным составом Mo_5SiB_2, $W_{10}Si_3B_3$, V_5SiB_2 и т. д. Фаза T_2 доходит до линии, исходящей из бинарных (а также тетрагон.) фаз T_1 (типа Me_5Si_3) и приходит к составу Me_5B_3; при переходе от группы Va к VIa содержание B становится выше, а с увеличением периодич. числа — ниже. Cr_5B_3 как бинарное соединение полностью помещается в системе. Вторая тройная фаза со структурой Д8₈, которая находится во всех системах, кроме Mo — Si — B и W — Si — B и может быть стабилизирована при помощи B, C, N_2 и O_2, постепенно отклоняется от состава Me_5Si_3 в направлении к углу B (по тройной диаграмме) по мере увеличения числа группы и периода. В системах Mo — Si — B и W — Si — B кристаллич. структуры $Д8_8$ отсутствуют. Внутри одной группы при переходе структур $T_1 \rightarrow T_2$ или $T_1 \rightarrow Д8_8$ содержание B изменяется во взаимно-противоположных направлениях; особенно малозаметна разница в составе трех типов структур системы Nb — Si — B. В двойной системе B — Si найден, по-видимому, один силикоборид состава SiB_n ($n \geqslant 10$); твердый Si, по-видимому, растворяет некоторое кол-во B.

Н. Згонник

68176. **Использование газа в керамической промышленности. Дейвис, Уокер** (Use of gas for the ceramic industry. Davis K., Walker L.), Gas World, 1958, **147**, № 3844, Industr. and Commerc. Gas, 37, № 4, 64—66 (англ.)

68177 П. **Метод декорирования керамики. Джессен** (Ceramic decoration method. Jessen Christian C.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2772182, 27.11.56

При нанесении на стекло, фарфор и другие керамич. изделия многокрасочной печати через сетку необходимо после напечатания каждой краски тщательно высушивать ее на изделии до перехода к нанесению следующей краски. Сушка оттиска красок не производится, так как последние затираются на особом связующем, плавящемся при 50—110°. Паста наносится в подогретом состоянии и, пройдя через сетку, тотчас же затвердевает при соприкосновении с холодной поверхностью керамики. Приводятся примерные составы связующих.

С. Туманов

68178 П. **Составной огнеупорный материал. Остин, Хикс** (Composite refractory material. Austin Leslie W., Hicks James C.) [Kaiser Aluminum & Chemical Corp.]. Пат. США 2775525, 25.12.56

Предлагается высокоогнеупорный клинкер, состоящий из 10—75% периклаза (П) и 90—25% не менее двух видов шпинелей (Ш); при этом кол-во каждой Ш > 5%. В качестве Ш могут быть $MgO \cdot Fe_2O_3$ и $MgO \cdot Cr_2O_3$, а также $MgO \cdot Al_2O_3$, $2MgO \cdot TiO_2$, $2MgO \cdot SnO_2 \cdot MgO$. Ш может быть частично заменена другими шпинельобразующими окислами металлов с сохранением преобладания магнезиальной Ш. В качестве исходных материалов используются различные периклаз- и шпинельобразующие компоненты, напр., осажденная MgO, магнезит, хромит, $Al(OH)_3$ и др., в соотношениях, обеспечивающих получение указанного фазового состава. Размеры зерен хорошо смешанных исходных материалов перед обжигом (в μ): максим. 149, преимущественно < 44, < 10 μ, > 10%. После смешения смесь компонентов обжигают в форме брикетов при т-ре > 1600°, не доводя до плавления, в течение > 0,5 часа. Готовый клинкер состоит из П и по меньшей мере из двух Ш в виде проросших кристаллов. Кристаллы частично или полностью свободны от цементирующих низкоплавких

пленок. В качестве примесей могут присутствовать силикаты, соединения Ca, B, R_2O или их смеси в сумме $< 5\%$, в том числе $< 2\%$ CaO, $< 2\%$ SiO_2, $< 1\%$ R_2O и $< 1\%$ B_2O_3. В. Злочевский

68179 П. Огнеупорный материал. Остин, Хикс (Refractory material. Austin Leslie W., Hicks James C.) [Kaiser Aluminum & Chemical Corp.]. Пат. США 2775526, 25.12.56

Предлагается состав и способ произ-ва высокоогнеупорного клинкера для изготовления огнеупоров, состоящего из агломератов проросших, равномерно распределенных кристаллов периклаза (П), магнезиоферрита и по меньшей мере еще одной шпинели (Ш), напр. магнезиохромита. В Ш часть MgO может быть заменена другими шпинельобразующими окислами металлов, но при условии, что магнезиальная Ш остается в них основной фазой. В обожженном порошке содержится $> 10\%$ П и $> 50\%$ Ш, в том числе 10—90% магнезиоферрита и 90—10% второй Ш; кол-во CaO $< 2\%$. Составление исходной шихты желательно производить из водн. суспензий осажденных сырьевых материалов; способ произ-ва порошков, см. пред. реф. В. Злочевский

68180 П. Огнеупорный материал. Остин, Хикс (Refractory material. Austin Leslie W., Hicks James C.) [Kaiser Aluminum & Chemical Corp.]. Пат. США 2775527, 25.12.56

Предлагается состав и способ произ-ва высокоогнеупорного клинкера для изготовления огнеупоров, состоящего из агломератов проросших, равномерно распределенных кристаллов периклаза (П), благородной шпинели и магнезиоферрита. Готовый клинкер состоит из (в вес.%): П 10—90, шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$ 5—85%, $MgO \cdot Fe_2O_3$ 5—85%, CaO < 2, $SiO_2 < 2$, $B_2O_3 < 1$, $R_2O < 1$. См. также пред. реф.). В. Злочевский

68181 П. Производство графитовых огнеупоров. Като Йосиюки, Ватанабэ Тэцуо, Косима Тацуро, Арига Кикуо, Хияма Нориёси, Усигомэ Коити, Хаяси Синъити, Томита Масамори, Симамура Хироюки [Усигоиэ Коити, Хаяси Синъити, Томита Масамори, Симамура Хироюки, Като Эцуси Ватараи Ацуси, Като Йодзи]. Японск. пат. 5239, 30.06.56

Смесь графита (Г) с металлич. Si, FeSi, SiC, фторидами (CaF_2, Na_2SiF_6, криолит) и B_2O_3, бурой, боратом Ca перемешивают, добавляют каменноугольную смолу, пек или другие вяжущие в-ва, вновь тщательно перемешивают при подогревании до 100—400°, помещают в подогретую форму и формуют под давлением. Изделия обжигают в восстановительной атмосфере при 1100°. Для огнеупоров рекомендуется следующий состав смеси (в вес.%): Г 10—40, металлич. Si или FeSi 10—30, SiC < 10, фториды < 10, бораты < 10, каменноугольная смола, пек и другие в-ва 10—60; для внутренней футеровки сталеплавильных тиглей: Г с зернами < 2 *мм* 60, металлич. Si 20, SiC 20, CaF_2 6, B_2O_3 3, каменноугольная смола 20. Срок службы тиглей, изготовленных по патенту, в 2—3 раза выше, чем у тиглей из обычного Г. В. Зломанов

68182 П. Изделия, содержащие нитрид бора и двуокись циркония. Тейлор (Article comprising boron nitride and zirconia. Taylor Kenneth M.) [The Carborundum Co.]. Пат. США 2776218, 1.01.57

Для изготовления огнеупорных, твердых, прочных и термостойких изделий предлагается смесь ZrO_2 (80—95 вес.%) и нитрида бора (5—15 вес.%). ZrO_2 перед употреблением целесообразно стабилизировать 5 вес.% CaO. Нитрид бора может быть использован продажный. Перед изготовлением изделий указанные компоненты измельчают до размера частиц 20 μ и меньше в шаровой мельнице, футерованной карбидом вольфрама, и тщательно смешивают друг с другом в смесителе. К смеси в качестве пластификатора добавляют 5 вес.% «Карбовакса» № 4000, растворенного в бензоле, и прессуют образцы под давл. 2100 *кг/см²*. Выжигание связки проводят при 400°. Окончательный обжиг проводят в интервале т-р 1400—1700° в атмосфере инертного газа. С увеличением т-ры обжига $> 1700°$ происходит образование боридов циркония, что приводит к разрыхлению образцов. В. Кушаковский

68183 П. Легкие жаропрочные и износоустойчивые материалы и методы их изготовления. Давиль (Warmfeste und verschleißbeständige Leichtswerkstoffe und Verfahren zu ihrer Herstellung. Dawihl Walter) [Deutsche Edelstahlwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 1009399, 28.11.57

Легкие жаропрочные, жаростойкие и износоустойчивые изделия предлагается изготовлять из смесей Al и Si (5—60%) с окислами, карбидами, боридами металлов 4, 5 и 6 групп, а также Al, Be, Mg с добавками W и Ta. Al может быть заменен Mg, а Si — B и (или) Ge. В качестве примера приводится 2 состава (в %): 1) карбид Ti 80, карбид Cr 5, Al 10, Si 5; 2) карбид Ti 20, карбид V 15, карбид Cr 5, Al 40, Si 10, B 2, Mg 8. Изделия предлагается изготовлять литьем, спеканием или горячим прессованием (давл. $\geqslant 100$ *кг/см²*) в среде H_2. В. Кушаковский

68184 П. Изготовление искусственных полировальных камней. Исигуро Сиро. Японск. пат. 4095, 31.05.56

К порошку резины добавляют вулканизатор, ускоритель вулканизации, противостаритель, наполнитель или активный наполнитель и все это тщательно перемешивают. К полученной смеси добавляют какой-либо р-ритель резины и получают вязкую массу. В вязкую массу вводят наждачный порошок, тщательно перемешивают, формуют под давлением в металлич. формах и при 140—160° вулканизируют изделия. Пример. Приготовляют р-р сырого каучука (10%) в бензоле. 2 ч. массы тщательно перемешивают в мешалке с 80 ч. наждачного порошка А-100. Полученный порошок перемешивают с 18 ч. заранее приготовленной смеси, состоящей из 100 ч. порошка резины, 40 ч. серы, 20 ч. ZnO, 10 ч. газовой сажи, 2 ч. ускорителя вулканизации ДМ и 1 ч. противостарителя С. Смесь помещают в металич. форму и формуют под давл. 50—400 *кг/см²*. В течение 3—10 час. нагревают изделия при 140—160° до полной вулканизации массы. М. Гусев

68185 П. Массоприготовительная машина для глины, шамота и другого керамического сырья. Шустер (Aufbereitungsmaschine für Ton, Schamotte u. dgl. keramische Rohstoffe. Schuster Albert). Пат. ФРГ 1007683, 17.10.57

Приведено описание конструкции массоприготовительного агрегата, в котором предварительно дробленый материал подвергается классификации, повторному дроблению в горизонтально дезинтеграторе, смешению и увлажнению в вертикальной лопастной мешалке. Отсюда масса периодически пересыпается через затвор в дне во вторую, вертикально расположенную камеру, в которой протирается через перфорированное дно и поступает в горизонтальный шнековый, а затем в вертикальный шнековый смеситель — транспортер. Все механизмы приводятся в действие от одного мотора; вращение главного вала и шнека смесителя может производиться с различной скоростью. Агрегат предназначен для смешения сухих и полусухих масс; преимущества его заключаются в том, что в одном аппарате осуществляются процессы дробления, смешения и транспортировки; процесс смешения может быть непрерывным при условии открытия дна

первой вертикальной мешалки через заданные промежутки времени. Н. Згонник

См. также: Столетие кольцевых печей 66438

Стекло

Редакторы *О. К. Ботвинкин, С. И. Горелкина, С. И. Иоффе*

68186. **Стекло: его прозрачность и структура. Часть I. Электромагнитная теория, строение атома, связи и прозрачность. Холшер** (Glass: its transparency and structure. Part I. Electromagnetic theory, atomic structure, bonding, and transparency. Holscher H. H.), Glass Ind., 1958, **39**, № 2, 81—89, 110, 112, 114 (англ.)

Попытка дать ответ на вопрос о причинах прозрачности стекла. Отсутствие электронной проводимости у стекла, т. е. прочное удерживание электронов внутри структуры, не дает возможности перманентного взаимодействия между электрич. составляющими в-ва стекла и света. Сообщаются сведения о структуре твердого тела, типах связей, координационной теории. Библ. 56 назв. О. Молчанова

68187. **О структуре стекол, состоящих из окислов. Грётхейм, Крог-Му** (On the structure of oxide glasses. Grjotheim Kai, Krogh-Moe Jan), Glastekn. tidskr., 1956, **11**, № 2, 47—55 (англ.; рез. шведск.)

68188. **Метод непрерывного измерения теплосодержания стекол и расплавленных солей при высоких температурах. Тасиро** (A method for the continuous measurement of the high temperature heat content of glasses and of fused salts. Tashiro Megumi), Glass Ind., 1956, **37**, № 10, 549—552 (англ.)

68189. **Сжимаемость бинарных щелочноземельных борных стекол при высоких давлениях. Уир, Шарцис** (Compressibility of binary alkaline-earth borate glasses. at high pressures. Weir Charles E., Shartsis Leo), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, **39**, № 9, 319—322 (англ.)

68190. **Применение волховского поташа в производстве свинцового хрусталя. Шмелева Н. А., Семешкина А. В.**, Легкая пром-сть, 1958, № 1, 39—41

Волховский поташ (ВП) имеет повышенное содержание окислов Fe 0,06%, соединений Na 4,06%. Общее содержание сернокислых соединений в пересчете на K_2O_4 2,78%. Сравниваются качества ВП с армавирским. Установлено, что применение полутораводного ВП дает хрусталь со среднием светопоглощением 3,5—4% на 1 *см* с благоприятным цветовым оттенком. Для достижения более высокой светопрозрачности необходимо снижать содержание красящих окислов в поташе. И. Михайлова

68191. **Критическое изучение оптических и механических свойств стеклянных волокон. Бейтсон** (Critical study of the optical and mechanical properties of glass fibers. Bateson Sydney), J. Appl. Phys., 1958, 29, № 1, 13—21 (англ.)

Стеклянные волокна изготовлялись особенно тщательно и измерялись их свойства при соблюдении постоянства условий эксперимента. Была вычислена скорость охлаждения нитей диам. 6—16 μ. Зависимость прочности от размеров диаметра волокна сопоставлена с зависимостью между быстротой закалки и временем релаксации t_s/τ. Прочность быстро возрастает при $t_s/\tau \leqslant 1$. При 1100° τ, вероятно, имеет величину порядка 10^{-4} сек. В области диам. 100—200 μ плотность и показатель преломления n_d резко падают при быстром закаливании волокон. В пределах диам. 5—50 μ наблюдается небольшое уменьшение n_d и модуля Юнга при увеличении быстроты закалки. Прочность зависит от структурных изменений лишь во вторую очередь. Определяющим фактором является распределение и кол-во могущих быть невидимыми поверхностных трещин. Последние рассматриваются, как дефекты структуры, создающие потенциальную возможность разрывов. В образовании и распределении трещин доминирующую роль играет термическое прошлое волокна. О. Молчанова

68192. **Несколько замечаний о сопротивлении стекла на постоянном токе. Стевелс** (Quelgues remarques sur la řesistivité du verre en courant continu. Stevels J. M.), Silicates industr., 1957, **22**, № 6, 325—335 (франц.)

Величина уд. сопротивления ϱ в зависимости от т-ры выражается в 1-ом приближении ф-лой $\lg\varrho = A + B/T$, где A и B — константы. Величина B обычно лежит в пределах $3\cdot10^3 - 6\cdot10^3$ °K, причем наибольшее значение B имеют стекла с повышенным сопротивлением. Если ϱ выражено в *ом см*, значение A заключается обычно между +1,5 и —4,5. В настоящее время полагают, что стекло при обыкновенной т-ре состоит из многогранников (или треугольников) кислорода, а в середине между ними расположены сеткообразующие элементы: Si^{4+}, B^{3+}, P^{5+} и др., Часть из этих многогранников имеет общие кислородные ионы (ионы-фиксаторы); они создают прочное сцепление решетки, которая характеризуется величинами R (среднее число ионов кислорода на каждый сеткообразователь), X (среднее число ионов кислорода — не фиксаторов в многограннике) и V (среднее число ионов кислорода-фиксаторов в многограннике). Величина V, которая может быть вычислена непосредственно из состава стекла, характеризует порядок силы сцепления решетки. Автор приводит данные о зависимости энергии активации от V для различных стекол и указывает на факторы, определяющие величину константы A. Основываясь на приведенных данных и результатах, полученных другими авторами, он высказывает свои соображения о зависимости сопротивления от состава для стекол бинарных и более сложных систем. Библ. 9 назв. С. Иофе

68193. **Масс-спектрометрический анализ газов в пузырьках, находящихся в стекле. Тодд** (Mass spectrometer analysis of gases in blisters in glass. Todd B. Johnson), J. Soc. Glass Technol., 1956, **40**, № 192, T32—T38 (англ.)

68194. **Метод измерения величины пор в стеклянных фильтрах. Слоснар** (Jedna z metód na meranie veľkosti pórov sklenených filtrov. Slosiar Julius), Sklář a keramik, 1956, **6**, № 11, 270—273 (словацк.)

68195. **Перемешивание и потоки стекломассы в ванных печах. Майклс** (Mixing and flow in tank furnaces. Michaels P. A.), J. Soc. Glass Technol., 1957 **41**, № 198, T117—T136 (англ.)

Рассматривается вопрос о том, могут ли потоки в ванной печи перемешивать стекломассу и устранять неоднородность стекла, проявляющуюся в форме свили. В такой вязкой жидкости, как расплавленное стекло, практически не возникает турбулентного движения, чему дается математич. обоснование. Диффузия также не может играть существенной роли в такой вязкой системе. Поверхностное натяжение действует только на внешней поверхности стекломассы. Единственным фактором, который может содействовать перемешиванию стекломассы в ванной печи, является пластич. деформация, вызываемая потоками. Работы по исследованию потоков в ванных печах показывают, что в выработочной части имеет место очень слабое перемешивание. Горячее стекло поднимается непосредственно из протока и распределяется по поверхности, оставляя большие застойные участки. В варочной

части, как показывает приближенный расчет, перемешивание стекломассы не обеспечивает даже получение среднего качества стекла, если оно сварено из плохо приготовленной шихты. Исходя из учета возможностей перемешивания стекломассы в ванных печах, можно утверждать, что качество стекла в значительной степени определяется качеством шихты. Обзор работ по изучению однородности стекла показывает, что колебания в его составе почти всегда связаны с ошибками при шихтовании. В связи с этим дается ряд указаний по технологии приготовления шихты, ее хранения и транспортировки. Приведена обширная библиография (более 100 источников) по вопросам, связанным с процессами плавки стекла и его гомогенизации. Э. Житомирская

68196. **Работа стекловаренной печи. Часть I. Градиенты температуры в ванных стекловаренных печах. Часть II. Управление процессом осветления стекла. Часть III. Температура внутри стекловаренной печи. Часть IV.** Спейн (Operating the glass furnace. Part I. Maintaining temperature gradients. Part II. How to control the fining process. Part III. Watch that tank temperature. Part IV. Spain Richard W.), Ceramic Ind., 1956, 66, № 5, 76—78; № 6, 88—90, 130; 67, № 1, 72—74; № 2, 84—86 (англ.)

I. Рассматриваются следующие вопросы: установленные правила ведения процесса варки стекла, тепловые конвекционные потоки, их поведение; расположение горячей зоны, влияние перепада т-р на поведение тепловых потоков в горячей зоне. И. Михайлова

II. Обнаружение специфич. особенностей каждой стекловаренной печи необходимо произвести в начале производственной кампании для составления четкой рабочей программы. Существенными пунктами этой программы являются установление и соблюдение стабильности требуемого распределения т-ры по горизонтали. Температурный градиент вдоль печи зависит, прежде всего, от расхода топлива (природного газа) на каждую горелку и нагрузки печи. Т-ра измеряется многократно с помощью оптич. пирометра в конце полупериода, в момент перевода пламени. С увеличением нагрузки печи зона максимума т-р перемещается ближе к выработочной части; для воспрепятствования этому повышают т-ру у сыпки, увеличивая подачу топлива к первым двум-трем парам горелок. Выгода такого приема иллюстрируется графически на примере печи с 5 парами горелок. Т-ру можно также регулировать на участке от зоны максимума протока. Указывается желательное расположение зоны максимума т-р. Качество стекла улучшается в первую очередь за счет распределения градиентов т-р вдоль печи. Приводятся диаграммы такого распределения для 4-, 5- и 6-горелочных печей. Указываются факторы, имеющие важное значение для соблюдения постоянства градиентов т-р. Упоминается о назначении и недостатках оптич. пирометра, о способах регистрации колебаний т-ры в варочном бассейне, а также о желательности, в целях сохранения нужного распределения т-ры, регулировка каждой горелки и измерения т-ры в сыпке.

III. Формулируется понятие осветления стекломассы и уточняется определение рафинажного бассейна. Между работой этого бассейна и выработочными устройствами существует тесная связь. Рекомендуется непрерывно понижать т-ру стекла при его продвижении из отапливаемой зоны печи к выработочным устройствам. Понижение т-ры свободного от шихты расплава на риево-кальциевого стекла способствует уменьшению газовых включений. Т-ра рафинажного бассейна выбирается наименьшей, при которой сохраняется исправная работа выработочных устройств. Эта т-ра зависит от теплосодержания стекломассы, т-ры в конце варочного бассейна, давления в печи, размера и конфигурации рафинажного бассейна, типа и толщины огнеупорной кладки. Описывается назначение и способ кладки экранов (сплошных, решетчатых, с воздушным охлаждением). Для регулировки т-ры применяется, помимо экранов, подача охлаждающего воздуха через трубки (диам. ~76—127 *мм*) под давл. 50—100 *мм* вод. ст., параллельно зеркалу стекла, или водяными холодильниками. Рафинажный бассейн должен быть оборудован самостоятельной отопительной системой (горелки низкого давления с предварительным смешением). Надо стремиться к тому, чтобы варочный и выработочный бассейны работали по возможности независимо друг от друга.

IV. Т-ра измеряется в разных частях свода печи термопарой и фиксируется самопишущим потенциометром. Как правило, термопары устанавливаются вдоль средней линии свода на половине расстояния между горелками; рекомендуется, кроме того, помещать термопары на промежутке от загрузочного кармана до первой горелки и от заднего торца ванны до последней горелки. Независимо от местных измерений, в случае круглосуточной работы печи, необходимо проводить предварительное измерение эталонной термопарой, устанавливаемой в зоне максимума т-р. Изменение т-ры по длине печи лучше всего определять оптич. пирометром. Между пирометрич. данными и измерениями термопарами, равно как между результатами замеров отдельными термопарами, существует известное соотношение, зависящее от ряда факторов. Приводится и объясняется типовой, среднесуточный график максимума т-р, измеренных термопарами и пирометром для 4-горелочной печи с площадью бассейна ~56,8 $м^2$, нагрузкой 1,56 *т* стекломассы с 1 $м^2$ в сутки, с продолжительностью кампании 25 месяцев. Начало и конец кампании отмечены на графике резким повышением т-ры. Перечисляется ряд обычных изменений рабочих режимов вследствие разрушения огнеупора. Следует установить миним. температурный режим, при котором получается желаемое качество стекла при разных нагрузках печи и описывается способ установления такого минимума. Библ. 26 назв. В. Роговцев

68197. **Сравнительное изучение службы огнеупоров в ванной печи Гомельского стекольного завода.** Галдина Н. М., Фирер М. Я. Стекло. Информ. бюл. ВНИИС, 1957, № 3 (97), 31—38

Проведены испытания бакоровых и магнезиальных циркономуллитовых огнеупоров (БО) и (МЦО). Хим. состав О приведен в таблице. Установлено, что из всей серии О, испытанных в стекловаренной Т-образной печи, наилучшим по стеклоустойчивости и термостойкости следует признать электроплавленый БО, который рекомендуется для кладки стен бассейна в зонах максим. т-р. На уровне зеркала стекломассы разъедание МЦО практич. одинаково с рядовым циркономуллитом. При наличии бакора МЦО рекомендуется для зон, лежащих вне максим. т-р. Разъедание высокоглиноземистых брусьев, стоявших в первом ряду кладки бассейна, в районе 4-й горелки на уровне зеркала С. примерно равно разъеданию циркономуллитовых брусьев. Поэтому при наличии БО рекомендуется ставить в кладку 1-го ряда стен бассейна за пределами максим. т-р высокоглиноземистые брусья. Из резюме автора

68198. **Установка для кондуктивной закалки изделий из листового стекла в условиях потока.** Платунов Е. С., Изв. высш. учебн. заведений. Приборостроение, 1958, № 1, 122—127

Основу закалочной установки (ЗУ) составляют узлы: металлич. нагревательная печь, кондуктивные закалочные печи и экранированная термопара. ЗУ рас-

считана на изделия размером 330 × 330 *мм²*. Статья содержит подробное описание устройства узлов и работы ЗУ. Библ. 6 назв. И. Михайлова

68199. **Об особенностях шлифовки стекла мягкими шлифовальниками. Говорова Р. А., Сенькин Е. П.,** Докл. АН СССР, 1958, **118**, № 4, 705—708

При работе с мягкими (пластмассовыми) шлифовальниками глубины выколок на стекле меньше на 30—50%, чем при работе с чугунными шлифовальниками. В статье рассматриваются причины этого явления и уточняются детали процесса шлифовки. Испытанию подвергались четыре шлифовальника: стальной — сталь 3, чугунный, алюминиевый и плексигласовый. Установлено, что под чугунным шлифовальником работает ~2% зерен, а под плексигласовым ~7%. И. Михайлова

68200. **Наблюдения над действием разбавленной плавиковой кислоты на поверхность стекла. Бонефф, Швите** (Beobachtungen über die Einwirkung von verdünnter Flußsäure auf Glasoberflächen. Boneff Stoyan, Schwiete Hans Ernst), Glastechn. Ber., 1956, 29, № 4, 120—128 (нем.)

68201. **Рациональное производство прессованного стекла. Бергер** (Rationelle Preßglasfertigung. Berger Hellmut), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1956, 89, № 22, 517—518 (нем.)

68202. **Нейтральное стекло. Ньетто-Велес** (Vidrio neutro. Nieto Velez Manuel R.), Ingenieria quim. ĕ inds, 1955, **4**, № 2, 17—22 (исп.)

68203. **Светочувствительные, сверхсветочувствительные и иризирующие составы. Часть I. Уэйн** (Sensitizing, super-sensitizing and irridizing compounds. Part I. Wein Samuel), Glass Ind., 1957, **38**, № 11, 625—628, 640, 642, 646 (англ.)

На пластинки из стекла, керамики, пластмассы и других материалов наносятся светочувствительные пленки из солей серебра. Сверхсветочувствительные пленки дают соли благородных металлов: Au, Pt и Pd. Иризирующие пленки получаются при контактировании нагретого стекла с солями металлов в виде паров или пульверизованных р-ров. В декоративных целях применяются соли Sn, Fe, Cd, Sb. Для технич. целей применяются, в зависимости от назначения, различные в-ва: для высокого сопротивления — различные комбинации солей Sn, Cd, Sb, In; для низкого сопротивления — соли Cd или In. Иризирующие пленки наносятся также для получения разности потенциалов на поверхности изоляторов. Толщина иризирующего слоя определяется по появлению окраски. Порядок изменений окраски с увеличением толщины слоя аналогичен ряду Ньютона (в тексте приведена таблица). Толщина иризирующей пленки определяет также электрич. сопротивление. Стандарты сопротивления изготовляют следующим образом: стекло, нагретое до 500°, опрыскивают р-ром из 100 *г* хлористых солей, растворенных в 50 *см³* воды, к которым прибавлено 10 *см³* конц. HCl. Распыление на горячую стеклянную пластинку длится 10—20 сек. в зависимости от конц-ии р-ра и требуемой толщины пленки. Таким способом изготовляются элементы сопротивления на боросиликатном стекле. Иризирующие пленки применяются для изготовления незамерзающих стекол (автомобильные, для самолетов и т. д.), для нагревательных приборов, тепловых панелей, комбинированных фототермич. приборов, проводящих пленок для конденсаторов, в радиоаппаратуре и телевизорах. Одно из преимуществ иризирующих пленок — наличие нулевого или положительного температурного сопротивления. Окрашенные пленки используются для остекления окон, изготовления архитектурных деталей. Окна или целые стены можно получать одновременно незамерзающими и излучающими тепло при пропускании через них тока; это используется в кондитерском произ-ве, инкубаторах и других отраслях пром-сти. Для получения иризирующих пленок применяются следующие соли металлов: нитраты и уксуснокислые соли алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $Al(OH)_2CH_3COOH$, ацетат кадмия $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ и бромат кадмия $CdBr_2$. Нитрат кадмия наносится на боросиликатное стекло совместно с хлористым индием при т-ре 700°. Приведены примерные составы для иризации. Для этой цели применяются также окись кобальта, ацетат хрома, хромовый ангидрид, ацетат меди, треххлористый германий, хлорное золото. О. Ющенко

68204. **К проблеме получения полупроводящей пленки в свинцово-висмутовых стеклах при обработке их в водороде. Ананич Н. И., Гречаник Л. А.,** Ж. прикл. химии, 1958, **31**, № 4, 566—571

Установлено, что добавки Bi_2O_3 в пределах 0,1—3,2 мол.% позволяют получить стекло (С) с уд. поверхностным сопротивлением от $2 \cdot 10^6$ до 10^9 *ом* на квадрат. Поверхностное сопротивление (ПС) свинцово-висмутовых С возрастает в несколько раз при повторном нагревании С в атмосфере воздуха. При увеличении содержания Bi_2O_3 ПС становится более устойчивым. Добавление Na_2O вызывает увеличение сопротивления получаемой при восстановлении С полупроводящей пленки. Целесообразно применять подлежащее восстановлению С в качестве накладного. Из резюме авторов

68205. **Соображения о проектировании конструкций, армированных стеклом. Бишоп** (An approach to the design fo glass reinforced structures. Bishop Peter H. H.), Brit. Plast., 1956, **29**, № 11, 415 (англ.)

68206. **Заменители фаянсовых облицовочных плит. Риттер** (Náhradní obklady za porovinové obkladačky. Ritter Arnošt), Pozemní stavby, 1957, 5, № 1, 33—35 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

В качестве заменителей фаянсовых плиток для облицовки ванн, кухонь и санузлов применяется молочное строительное стекло толщиной 3 *мм*, приклеиваемое к штукатурке посредством замазки. Наклейка на окрашенную штукатурку рифленого или узорчатого стекла не дала хороших результатов. Предложены следующие виды облицовки: 1) стеклянные облицовочные плитки из плоского прокатанного стекла толщиной 6 *мм*, покрытые трехслойным красочным покровом; 2) плитки из плоского прокатанного стекла толщиной 3 *мм*; стекло нагревается и затем печатанием через сетку на него наносится эмульсия из окрашенного стекла, чем достигается непрозрачность и устойчивость к щелочам; нижняя поверхность плитки покрывается смесью из жидкого стекла, полевого шпата и кварцевого песка, что обеспечивает хорошую связь со штукатуркой; 3) предпринимается попытка штамповать облицовочные плитки из отходов жести; эти плитки покрываются цветной эмалью и имеют загнутые края, которыми они закрепляются в цементном р-ре; 4) начинается изготовление древесноволокнистых облицовочных плиток с лакированной или эмалированной поверхностью. Э. Либерман

68207. **Напряженное состояние в стеклянных волокнах, подвергнутых избирательной полировке. Левенгуд** (Stress conditions in selectively polished glass fibres. Levengood W. C.), J. Soc. Glass Technol., 1957, **41**, № 202, T289—T294 (англ.)

Установлено, что механизм полировки представляет собой сочетание физ. и хим. процессов. Имеются основания полагать, что поверхностный слой, образованный при полировке, отличается по своим механич. свойствам от нижележащих слоев исходного стекла. Создание неравновесия сил при полировке показано на росте мельчайших трещин на поверхности полированного стекла. Ввиду того, что полированный слой очень

тонок (~1 μ) и его трудно исследовать обычными упругооптич. методами, предложен метод изучения механич. свойств этого слоя избирательной полировкой стеклянных волокон (СВ). Напряжения, образующиеся на поверхности СВ при полировке, приводят к их искривлению или изгибанию. Полированная поверхность СВ, вытянутых из Na-Ca-стекла, оказывалась вогнутой; это указывает, что поверхностный слой находится в состоянии растяжения. Расчеты показали, что величина напряжений на полированной поверхности колеблется в пределах 21—210 *кг/см²*. Обдирка волокон приводит к их изгибанию в противоположном направлении, причем поверхностный слой находится в состоянии сжатия. После снятия слоя ~ 0,01 *мм* при одностороннем избирательном травлении СВ не наблюдалось никакого изгибания. Опыты, проведенные при нагревании СВ, обнаружили, что часть напряжения растяжения снимается при сравнительно низких т-рах (200°); ~30% напряжений остается при т-рах, близких к точке размягчения. Установлено, что полированный слой несколько повышает точку размягчения СВ. Смоченные водой СВ обнаруживают более низкую точку размягчения, чем исходное стекло; это показывает, что поверхности, образованные при соприкосновении с водой, обладают другими свойствами, чем полированные поверхности. Библ. 5 назв. С. Иофе

68208. **Развитие производства стекловолокнистых материалов в Австралии. Дейвис** (Demand for fibreglass rockets in Australia. Davis Pedr), Austral. Factory, 1958, 12, № 7, 37, 39—40 (англ.)

Кратко описываются способы произ-ва стекловолокнистых материалов, их свойства и области применения. Указывается на большие перспективы развития стеклопластиков в Австралии на основе местных сырьевых ресурсов. С. Иофе

68209. **Кварцевое стекло и его стеклодувная обработка. Клейнтейх** (Das Quarzglas und seine glasbläserische Verarbeitung. Kleinteich Rudi), Glas-Email-Keramo-Technik, 1958, 9, № 2, 61—64 (нем.)

В популярной форме излагаются основные свойства кварцевого стекла и способы его переработки. Н. Синельников

68210. **Силиконы в стекольной промышленности. Шнейдер** (Silikony ve sklářství. Schneider Karel), Sklář a keramik, 1957, 7, № 9, 255—258 (чешск.)

Силиконы (С) применяются в стекольной пром-сти в виде жидкостей, растворимых в воде, или масел, эмульсий и иногда смол и воска. Впервые С стали применять в стекольной пром-сти в 1942 г. Преимущества покрытия С стеклянных форм по сравнению со смазыванием маслом заключаются в следующем: улучшается открывание форм; ограничивается образование вредного дыма, сажи и масляных паров; масло не разбрызгивается на пол, что предупреждает возникновение пожаров; снижаются расходы на очистку форм; улучшается внешний вид стеклянных изделий; снижаются затраты, возникающие при очистке формы; сильно разб. водой силиконовые эмульсии обладают не только смазывающим, но также и охлаждающим действием, что оказывает влияние на повышение скорости работы стекольных машин; на готовом изделии не остаются следы от сгоревшего масла, что способствует улучшению внешнего вида изделий; для опрыскивания форм могут быть успешно применены С эмульсии с коллоидальным графитом. Рассматриваются вопросы гидрофобизации гидрофильных поверхностей. Были предприняты опыты обработки поверхности стекла сернистым газом, органич. и металлоорганич. мылами, жирами и смолами, но все эти в-ва смывались с поверхности стекла. В 1952 г. получены новые виды С — силоксаны, обработка которыми дала ряд преимуществ: повышалась устойчивость против повреждения поверхности бутылей; сохранялись механич. свойства тарного стекла. Выгодность обработки С состоит в том, что с бутылок легче снималась обертка и на горлышке не оставались остатки пробки; хим. устойчивость по отношению к воде и к-там повысилась на 15%. С можно покрывать черепицу и кирпич (применяется р-р гидролизованного этилсиликата и винилацетатного или винилацеталевого полимера в соответствующем спирте). Рассматривается обработка С лабор. и санитарного стекла и нанесение С оболочки на листовое стекло. В последнее время обнаружилась тенденция заменять опаловые электроколбы (трубки) прозрачными, покрытыми защитным слоем и обладающими одинаковыми или лучшими оптич. свойствами. Для этой цели сжигают С внутри электроколбы, причем образуется покрытие на внутренней поверхности из окиси кремния. Благодаря этому уменьшается поглощение световых лучей и снижается кол-во боя. О. Брыкин

68211. **Новое применение стекла в промышленности. Суровяк, Матчинский** (Nowe zastosowanie szkła w przemyśle. Surowiak Wiktor, Matczyński Feliks), Przegl. techn., 1957, 78, № 12, 487—491 (польск.)

Обзор современной практики применения стекла в различных отраслях пром-сти. Указывается, что в строительстве широко применяются сплошные и полые стеклянные блоки, стекложелезобетонные конструкции, пеностекло, детали из стеклопластиков, облицовочное стекло. В электротехнике растущее применение находят стеклянные изоляторы, стекловолокнистая изоляция, способная выдерживать высокие т-ры, скрытая электропроводка в стеклянных трубах. В машиностроении и хим. пром-сти применяются стеклянные втулки, детали насосов, транспортирующие короба, валки, стеклянные трубопроводы и различная стеклянная аппаратура. Для остекления современных звуковых и сверхзвуковых самолетов вместо органич. стекла все больше применяется многослойное силикатное стекло. При прецизионном литье тугоплавких металлов используются стеклянные формы, изготовленные шликерным способом из порошка стекла, содержащего 98% кремнезема, и обожженные затем при т-ре порядка 1050°. Формы для литья металлов изготовляются также из керамич. масс с использованием жидкого стекла как связки. Стекло стали применять в качестве смазки при протяжке различных сортов стали и тугоплавких металлов и в качестве защитного слоя, наносимого на металлы перед спец. обработкой их поверхности. Е. Глиндзич

68212. **Проблемы технологии стекла. Франк** (Az üvegtechnológia problémái. Franck Heinrich), Építőanyag, 1956, 8, № 6, 197—202 (венг.)

68213. **Исследовательская работа в стекольной промышленности. Дуглас** (Research in the glass industry. Douglas R. W.), Ceramics, 1958, 9, № 111, 10—11 (англ.)

68214. **Эмалированный алюминий. Кири** (Emailliertes Aluminium. Kyri H.), Aluminium (BRD), 1958, 34, № 4, 213—216 (нем.; рез. англ., франц.)

Описана технология эмалирования Al, свойства эмалированного Al и области его применения. В настоящее время используют свинецсодержащие эмали (Э) типа свинцово-щел. боросиликатов. Т-ра обжига 540°. Э окрашивают добавлением пигментов в различные цвета. Получены белые Э путем добавок при помоле TiO_2. Подготовка поверхности чистого Al состоит в обезжиривании с последующим травлением в р-ре H_2SO_4, сплавы Al требуют дополнительной обработки

поверхности в щел. р-рах хроматов с последующим обжигом для закрепления пленки хромата. М. С.

68215. **Легкоплавкие эмали. Фильхабер** (Leichtschmelzende Emails. Vielhaber L.), Mitt. Vereins Dtsch. Emailfachleute, 1958, 6, № 4, 34—35 (нем.)

Эмали с т-рой обжига (О) < 700° представляют особый интерес, так как О их происходит ниже т-ры разложения цементита и ниже точки превращения железа 721°. О при низких т-рах выгоден с точки зрения увеличения срока службы печей и инструмента. Особо большой экономии топлива ожидать нельзя, так как при низких т-рах требуется значительно большая продолжительность О для протекания р-ций, ведущих к сцеплению эмали с металлом. В качестве окисла сцепления применяют MoO_3. Полученные эмали с высоким содержанием ZnO, однако, до настоящего времени обладают относительно низкой устойчивостью к к-там. Состав цинковой эмали (в вес. ч.): кварц 30,0, бура 54,0, сода 5,5, KNO_3 20,5, $BaCO_3$ 5,5, Sb_2O_3 6,0, ZnO 20,0, т-ра обжига 600—620°. М. Серебрякова

68216. **Селадон на конус 04 (1020°). Селлерс** (Celadons at cone 04. Sellers Tom), Ceram. Monthly, 1958, 6, № 2, 18, 28 (англ.)

Присутствие Fe в глазури (Г) при обжиге в окислительной среде в зависимости от его кол-ва и состава Г окрашивает ее в гамму цветов от светложелтого через краснокоричневый и коричневый до почти черного. В восстановительных же условиях обжига окраска Г приобретает зеленые тона — от светлозеленого через желто и синезеленый до темнозеленого. Последняя окраска Г известна под наименованием селадоновой. Обычно селадоновые Г рассматриваются как Г для высоких т-р обжига, но они могут быть получены и при низких т-рах, если вместо общей для горна восстановительной среды применить местную «локальную» от разложения карбидных добавок в шихте. Багг и Литльфельд (Университет штата Огайо) в качестве такой восстановительной добавки ввели в состав Г карбид кремния, что позволяет одновременно в горне с окислительной атмосферой обжигать и Г восстановительного огня. Эти Г плавятся при 1020° и являются достаточно маловязкими для удаления образующегося CO. Присутствие PbO в Г благоприятствует развитию окраски. Для полного образования таких селадоновых Г требуется длительный обжиг в пределах 8—20 час. Приводится следующий состав восстановительной смеси (в %): очень тонкого SiC 9,1, Fe_3O_4 45,5, костяной золы 45,4, костяная зола помогает окраске и придает замутненность Г. Восстановительную смесь рекомендуется давать в Г в кол-ве 3,3% сверх 100% шихты. С. Туманов

68217. **Прочность на изгиб тонкой эмалированной листовой стали. Юбанкс, Крандалл, Ричмонд** (Flexibility of thin porcelain enameled sheet steet. Eubanks A. G., Crandall J. R., Richmond J. C.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 2, 59—63 (англ.)

Образцы стали толщиной 0,10—0,25 *мм* покрывали грунтовой, а затем покровной титановой эмалями. Толщина покрытия составляла 0,04—0,16 *мм*. Эмалированные образцы изгибали вокруг цилиндров с радиусами 38—127 *мм*. Прочность характеризовали величиной радиуса цилиндра, при изгибании вокруг которого происходило растрескивание эмали. Вычисляли также напряжения в эмалевом слое. Наибольшей прочностью обладают тонкие покрытия. Испытана также прочность эмалированной стали в сочетании с различными строительными материалами. Наилучшие результаты показала спец. бумага, которая скрепляется с эмалированной сталью при помощи каучуковой эмульсионной связки. М. Серебрякова

68218 П. **Усовершенствование процесса шлифовки и полировки листового стекла.** (Perfectionnement au doucissage-polissage des feuilles de verre) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Франц. пат. 1130104, 31.01.57

Патентуется метод шлифовки и соответствующее приспособление, которые приводят к сокращению времени полировки и расхода энергии на этой операции. Изменение методики обработки заключается в том, что последняя операция дистировки производится шлифовальником особой конструкции со связанными абразивами. Шлифовальник состоит из твердых зерен абразива, равномерно распределенных в связующем материале. Связанные зерна абразива не должны создавать нижнего трещиноватого слоя стекла, за счет чего вдвое должна сократиться толщина сполировываемого слоя стекла и соответственно необходимое время на полировку. Содержание зерен абразива в связке должно составлять 8—17%. Шлифовальник имеет твердость 75—95, измеренную твердомером Шора при 25° после 30 сек. Зерна имеют твердость того же порядка или больше, чем у чистого абразива. Величина зерен практически < 150 μ. Шлифовальники изготовляются из смеси поливинилхлорида (пластифицированного) с зернами карборунда в отношении 20—35% веса карборунда к весу смеси. О. Ющенко

68219 П. **Способ окраски стекла и получающиеся при этом изделия. Нордберг** (Method of glass coloration and article produced thereby. Nordberg Martin E.) [Corning Glass Works]. Пат. США 2779688, 29.01.57

Патентуется окрашивание высококремнеземистых стекол с содержанием $SiO_2 \geqslant 93\%$. В высококремнеземистой структуре стекла имеется множество ультрамикроскопич. пор, через которые вводятся р-ры неорганич. красителя в виде солей металлов. Приводится описание технологич. процесса пропитки. Предлагаемый метод рекомендуется для произ-ва высокопрочных изделий, прозрачных для ИК-лучей, напр., плоских стекол для высокотемпературных печей, безопасных ламп и т. д. Плоские стекла с содержанием $SiO_2 \geqslant 93\%$ имеют коэф. термич. расширения 8×10^{-7} и пропускают 50% видимого спектра; они имеют темно-красный цвет. Пропитка плоского стекла на толщину 4 *мм* осуществляется путем погружения его на 60 сек. в водн. р-р, содержащий в 1 *л*: 150 *г* $Fe_2O_3(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 150 *г* $Ni(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 150 *г* $Al_2(NO_3)_3$, 100 *см*³ HNO_3 (1,42° Bé). После пропитки изделия промываются водой в течение 60 сек., сушатся при т-ре 60—80° и обжигаются без сплавления для получения закрытых пор и повышения плотности стекла. О. Ющенко

68220 П. **Усовершенствование производства художественных изделий из стекла и аналогичных материалов, а также новых видов продукции, получающихся из них** (Perfectionnements à l'industrie des matières vitreuses et analogues et nouveaux produits en résultant) [Jean-Luc Perrot]. Франц. пат. 1130116, 31.01.57

Патентуется усовершенствование технологии и механизация процесса художественной обработки стекла, а также соответствующие механизмы, инструменты и приспособления. Предусматривается использование для декоративных целей стекла и других новых видов материалов в сочетании с конструктивными элементами (металлич. подставки, детали из бетона, пластич. масс и т. д.). Дается описание следующих процессов: обработки на столах полужидкой стекломассы как одноцветной, так и многослойной, окрашенной в различные цвета; произ-ва крупных панно и витражей, величиной в несколько десятков квадратных метров; изготовления мебели из стекла — стульев, столов, бу-

фетов, кроватей и т. п.; использования новых материалов для произ-ва чехлов или частей музыкальных инструментов; произ-ва архитектурно-строительных деталей — стен, витрин, дверей и др. Предлагается способ получения новых эстетич. эффектов и цветовых сочетаний. Описаны методы изготовления блоков из стекла или хрусталя, внутри которых заключены декоративные изделия. 1-й способ — горячая формовка готового блока, в который предварительно помещены декоративные предметы, и 2-й — сварка блока из 2 половинок. Приведены рисунки, схемы и чертежи механизмов и инструментов для художественной обработки стекла, а также готовых произведений искусства.

О. Ющенко

68221 П. **Стекловолокнистая бумага. Лабино** (Glass paper. Labino Dominick) [L. O. F. Glass Fibers Co.]. Пат. США 2787542, 2.04.57

Установлено, что когда стеклянные волокна (СВ) обладают диаметром, приближающимся по величине к колл. частицам, то тонкие маты, образованные из таких СВ, резко отличаются по своим свойствам от матов, полученных из СВ большего диаметра. Предлагается способ получения тонких листов стекловолокнистой бумаги в виде войлочной структуры из штапельных СВ, прочно слипающихся между собой благодаря чрезвычайно сильно развитой поверхности волокон субмикронного диаметра, длина которых в 500—1000 раз больше их диаметра. Равномерность материала характеризуется тем, что ⩾50% СВ имеют диам. ~0,3 μ и ⩾75% СВ диам. ~0,45 μ. Стекловолокнистая бумага получается из диспергированного СВ в кислой водн. среде с pH в пределах 2,0—6,0. Прочность бумаги на разрыв определяется средним диаметром волокна. Так, напр., бумага из СВ диам. 1 μ обладает прочностью на растяжение ~0,035 *кг/см²*; при среднем диаметре СВ 0,6 μ прочность равна 2,5 *кг/см²*, а при среднем диам. 0,16 μ прочность равна 6,6 *кг/см²*. Длина СВ лежит в пределах 3,2—9,6 *мм*.

С. Иофе

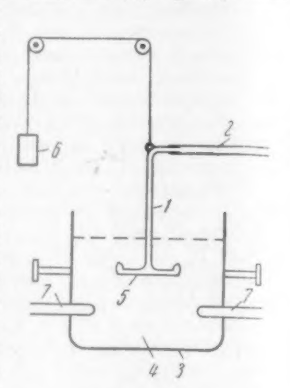
68222 П. **Изготовление бобин для намотки стеклянной нити. Ноуленд, Камелио** (Forming tube for glass yarn. Knowland Thomas M., Camelio Raymond S.) [Boston Woven Hose and Rubber Co.]. Пат. США 2767741, 23.10.56

Предлагается способ формования намоточных цилиндров (бобин), применяемых для намотки элементарного стеклянного волокна, собираемого в нити. Линейная скорость вытягивания волокна составляет ~3600 *м/мин* при ~8000 об/мин; поэтому бобины должны удовлетворять очень жестким механич. требованиям, а их поверхность должна обладать достаточно высоким коэф. трения, чтобы прочно удерживать стеклянную нить и быть достаточно гладкой для облегчения сматывания нити с бобин; в то же время бобины должны быть легковесными, чтобы они не повреждались от действия центробежной силы. Бобины представляют собой пустотелый гибкий цилиндр диам. ~165 *мм*, изготовленный из двух слоев прорезиненной ткани со спирально намотанной стеклянной нитью между ними; снаружи бобина обматывается также двумя слоями прорезиненной ткани с гладкой поверхностью. Внутренняя и наружная оболочки прорезиненной ткани вулканизуются и прочно склеиваются с промежуточным слоем из стеклянных нитей, благодаря чему бобина в целом работает как монолитное упругое тело.

С. Иофе

68223 П. **Способ и аппаратура для получения волокнистых материалов из силикатных расплавов, например, шлаков, стекол или минералов. Кнюппель, Штейнкопф** (Verfahren und Vorrichtung zum Zerfasern von silikathaltigen Schmelzen, z. B. aus Schlacke, Glas oder Mineralien. Knüppel Helmut, Steinkopf Bernd) [Dortmung-Hörder Hüttenunion A.-G.]. Пат. ФРГ 954492, 20.12.56

Основными недостатками обычного способа получения волокнистых материалов путем раздувания струи расплава являются: образование большого кол-ва корольков («слезок»), ограниченная толщина раздуваемой струи и чрезмерно большой расход воздуха или пара. Для устранения этих недостатков предлагается вводить сжатый газ или пар непосредственно в расплавленную массу, находящуюся в закрытом сосуде, снабженном фильерами или соплами для раздувания расплава. Этот процесс может осуществлять по схеме: трубка *1*, через которую подводится при помощи гибкого шланга *2* сжатый газ, воздух или пар, входит в обогреваемый сосуд *3*, содержащий расплав *4*, и заканчивается одним или несколькими открытыми рукавами *5*. Система труб *1—5* соединена с противовесом *6*, облегчающим вертикальное передвижение этой системы. *3* может поворачиваться вокруг горизонтальной оси и обогреваться при помощи электрич. сопротивления *7*. Процесс можно также вести наподобие бессемеровского или томасовского, применяемых в металлургии. Предлагаемый способ можно применять также для получения волокон из пластмасс, напр. полиэфирных, мочевинных, фенольных или виниловых смол.



С. Иофе

68224 П. **Изделия из волокон, состоящих из кремнезема, и метод их изготовления.** (Siliciumdioxyd enthaltende Fäden enthaltendes Erzeugnis und Verfahren zu dessen Herstellung) [The H. I. Thompson Co.]. Швейц. пат. 310757, 14.01.56

Предлагается метод изготовления стекловолокна и изделий из него в виде ваты, войлока, ткани и в качестве изолирующего материала. Путем соответствующей обработки к-тами стекловолокно выщелачивается до содержания в нем кремнезема порядка 98—99%. Это волокно имеет т-ру размягчения выше 1091° и т-ру плавления выше 1650°. Повышение прочности нитей и уменьшение их хрупкости при обработке к-тами достигается при помощи спец. склеивающих смол. Подбираются также кислотоустойчивые смолы, тонкая пленка которых не является препятствием для выщелачивания стекла. Смолы диспергируются в органич. р-рителе и распылением наносятся на нити. К-ты для выщелачивания стекла выбираются в зависимости от хим. состава стекла и применяемой смолы. После выщелачивания нити или изделия из них промываются водой и прокаливаются. Приводятся данные по обработке нитей в различных условиях, а также результаты хим. анализов.

Н. Синельников

См. также: Напряжения в стеклах 66722, 66723.

Вяжущие вещества. Бетоны и другие силикатные строительные материалы

Редакторы *Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев*

68225. **Производство строительных материалов у нас и за рубежом. Йоости Х.** (Uut ehitusmaterjalide tootmises kodu-ja välismaal. Joosti H.), Tehnika ja tootmine, 1957, № 8, 3—9 (эст.)

68226. **Новые строительные материалы. Ильиных Н. З.**, Пром.-экон. бюл. Сов. нар. х-ва Свердл. экон. адм. р-на, 1958, № 4, 45—47

Даны рекомендации по расширению ассортимента и использованию строительных материалов, производимых в Свердловской области из местного сырья.
М. Степанова

68227. **Вопросы обжига извести в шахтных печах. Новак** (Aktualne problemy wypału wapna w piecach szybowych. Nowak Edmund), Cement. Wapno, Gips, 1957, 13, № 7—8, 149—152 (польск.)

Рассматривается вопрос о повышении производительности шахтных известеобжигательных печей (ШП) пересыпного типа, составляющих значительную часть печного парка польской известковой пром-сти. Хорошие результаты дает установка на ШП дутьевых вентиляторов, которые позволяют регулировать подачу воздуха и повысить тепловую эффективность печей. Большое значение придается правильному подбору размеров загружаемого в печи известняка и зерновому составу топлива, а также качеству его. При соблюдении этих требований удается снизить расход тепла на обжиг до 1213 *ккал/кг* извести. Б. Левман

68228. **Разложение карбоната кальция в атмосфере двуокиси углерода. Хайатт, Катлер, Уодсуэрт** (Calcium carbonate decomposition in carbon dioxide atmosphere. Hyatt Edmond P., Cutler Ivan B., Wadsworth Milton E.), J. Amer. Ceram. Soc., 1958, 41, № 2, 70—74 (англ.)

С помощью автоматич. термогравиметрич. прибора изучались условия декарбонизации кальцита в атмосфере CO_2. Установлено, что удаление CO_2 из кальцита является функцией давления CO_2 в зоне р-ции и т-ры реагентов. Скорость удаления CO_2 может быть выражена ф-лой: $R = (1 - P_{CO_2}/P^0_{CO_2}) / BP_{CO_2} + 1/R_0$, где R — степень потери веса на единицу площади; P_{CO_2} и $P^0_{CO_2}$ — измеренное и равновесное давление CO_2; R_0 — степень потери веса на единицу площади в атмосфере N_2; B — т-ра, определяемая опытным путем. Разложение кальцита представляет собой поверхностную р-цию, при которой группы $CaCO_3$ теряют CO_2 и непосредственно превращаются в активную CaO с метастабильной структурой. Очевидно, эти активные группы CaO становятся мостиками между слоями хорошо выкристаллизовавшейся кубич. CaO и разложившимся $CaCO_3$. В зависимости от т-ры и давления CO_2,$CaO_{акт}$ может полностью перейти в $CaO_{крист}$ или снова превратиться в $CaCO_3$. По окончании процесса превращения $CaO_{акт}$ в $CaO_{крист}$ на поверхности $CaCO_3$ открывается новый слой, доступный для р-ции. Б. Левман

68229. **Вопросы интенсификации процесса гашения в промышленном производстве извести-пушенки. Зыгмунтович** (Zagadnienie intensyfikacji procesu gaszenia wapna w przemysłowej produkcji hydratu. Zygmuntowicz Tadeusz), Cement. Wapno. Gips, 1957, 13, № 7—8, 156—158 (польск.)

Проводились опыты по гашению извести горячей водой. Применение горячей воды сокращает время гашения с 3—15 мин. до 1—1,5 мин. Для подогрева воды может быть использовано тепло гидратированной извести, хранящейся в силосах, или тепло, выделяющееся при гашении (4,2 *ккал/кг* извести). Более экономичным является второй способ. Опыт гашения извести в трубе с двойными стенками, между которыми протекает тонкий слой воды, нагревающейся до необходимой т-ры и используемой затем для гашения, дал хорошие результаты. Вода должна подаваться в гасильный аппарат не сплошной струей, а в распыленном виде.
Б. Левман

68230. **Избирательная гидратация извести. Сикора** (Selektywna hydratyzacja wapna. Sikora Józef), Cement. Wapno. Gips, 1958, 14, № 3, 55—58 (польск.)

Для улучшения процесса гашения извести применяется гидратор (Г), обеспечивающий разделение гидрата и непрогидратировавшей извести. Г представляет собой короткое глубокое корыто, перед которым установлена быстроходная мешалка. Загрузка извести в Г производится с помощью тарельчатого питателя. Образующийся при гашении пар вызывает усиленное бурление содержимого Г, вследствие чего более крупные и тяжелые частицы непрогидратировавшей извести оседают на дно, а на поверхности остаются легкие частицы гидрата, которые удаляются из Г через регулируемый затвор. Продолжительность процесса гашения извести в Г составляет 30 мин. Удаляемый из Г гидрат просеивается через вибросито. Б. Левман

68231. **Электронномикроскопическое изучение известкового теста. Шиммель** (Kalkteig im Elektronenmikroskop. Schimmel G.), Zement-Kalk-Gips, 1958, 11, № 2, 46—49 (нем.; рез. англ., франц.)

Отмечаются большие возможности применения электронномикроскопич. метода при изучении водн. суспензий известкового теста. Описаны различные способы приготовления препаратов и выявлены их сравнительные достоинства. Лучшие результаты были получены при высушивании препаратов вымораживанием в среде жидкого азота с удалением пара вакуумом.
Г. Копелянский

68232. **Связывание извести в гидросиликат кальция при нормальных условиях. Абросенкова В. Ф., Логгинов Г. И., Ребиндер П. А.**, Докл. АН СССР, 1957, 115, № 3, 509—511

Изучалась кинетика длительного связывания кальция песком с сильно развитыми уд. поверхностями (до 2,9 *м²/г*) из насыщ. р-ра методом радиоактивных изотопов (изотоп Ca^{45} применяется в виде $Ca^{45}(OH)_2$). Кол-во связанного кальция определялось по разности активностей исходного р-ра гидроокиси кальция и того же р-ра после взаимодействия извести с песком в течение заданного времени. Процесс связывания извести в гидросиликат кальция при комнатной т-ре состоит из двух этапов: необратимого связывания в поверхностном слое зерен песка за первые сутки и дальнейшего диффузионного процесса, протекающего при постоянной скорости. При введении в состав вяжущего тонкоизмельченного песка, активированного в процессе совместного помола извести с песком, прочность изделий, приготовленных на этом вяжущем с песчаным (немолотым) наполнителем, непрерывно нарастает во времени. Это нарастание обусловливается связыванием извести как в гидросиликат кальция кремнеземом, так и в карбонат кальция углекислотой. Предполагается, что второй процесс протекает значительно медленнее, чем первый. Б.Варшал

68233. **Силикальцит. Йоости Х.** (Silikaltsiit. Joosti H.), Tehnika ja tootmine, 1957, № 10, 31—33, № 11, 5—9 (эст.)

68234. **История развития портланд-цемента. 7—17. Фудзии**, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1956, № 118, 26—32; 1957, № 119, 28—31; № 120, 30—35; № 121, 26—29; № 122, 30—34; № 123, 25—29; № 124, 29—34; № 125, 23—27; № 126, 37—42; № 127, 34—38; № 128, 33—38 (японск.)
Сообщение 6 см. РЖХим, 1957, 9061.

68235. **Рентгеноструктурное исследование клинкера KC_8A_3. Судзукава**, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1956, 64, № 721, 60—61 (японск.)

Исследования показали, что структура клинкеров KC_8A_3 и NC_8A_3, содержащих свободную CaO, тождественна. М. Гусев

68236. **О контроле минералогического состава клинкера. Вилас** (Consideraciones elementales sobre el control de la composición cristalina potencial del clinker. Vilas Arturo), Cemento-hormigón, 1958, **24**, № 286, 17—18 (исп.)

На большинстве цементных з-дов ограничиваются определением свободной извести и общего кол-ва CaO и Fe_2O_3 в клинкере и шламе. Приводятся данные, облегчающие контроль состава клинкера. Показано, что при постоянных нерастворимом осадке и SO_3 отношение $SiO_2 : Al_2O_3$ колеблется от 4 до 6. При постоянных CaO и MgO увеличение ($Fe_2O_3 + Mn_2O_3$) на 0,1% приводит к увеличению C_4FA на 0,30%, C_3S на 0,53%, а C_3A уменьшается на 0,43%. Увеличение свободной извести на 0,10% приводит к уменьшению C_3S на 0,41%. При постоянных MgO и ($Fe_2O_3 + Mn_2O_3$) увеличение общего кол-ва CaO на 0,10% приводит к увеличению C_3S на 1,14%. При постоянных CaO и ($Fe_2O_3 + Mn_2O_3$) увеличение MgO на 0,10% приводит к увеличению C_3S на 0,73%. И. Крауз

68237. **Новые декоративные цементы. Боженов П. И., Холопова Л. И.** В сб.: Строит. материалы. Л., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 160—169

Описаны декоративные цементы, в которых в качестве красителей применены C_2O_3, MnO_2, NiO, Fe_2O_3 и др. В. Левин

68238. **О гидратации низкоосновных алюминатов кальция в присутствии пуццоланы. Гория, Куссино** (Sull'idratazione degli alluminati di calcio meno basici in presenza di pozzolana. Goria C., Cussino L.), Cemento, 1957, 54, № 11, 17—21 (итал.)

Данные хим. анализа, калориметрич. измерений и дифференциального термич. анализа позволили выяснить причину положительного влияния добавки пуццоланы (15—20%) к глиноземистому цементу в отношении прочности и проведения при повышенной т-ре. Активный кремнезем пуццоланы участвует в процессе гидролиза и гидратации низкоосновных алюминатов, и соотношение продуктов гидролиза двухкальциевого гидроалюмината и гидрата окиси алюминия смещается в сторону увеличения кол-ва последнего. В результате становится менее ощутимым падение прочности, обусловленное превращением гексагонального двухкальциевого алюмината в трехкальциевый. И. Смирнова

68239. **Активность цемента и водоцементное отношение. Юй Гуй-синь,** Гунчэн цзяньшэ, 1957, № 1, 31—34 (кит.)

68240. **Влияние малоактивного глинита на прочность портланд-цементов. Гулямов М., Ташпулатов Ю. Т.,** УзССР Фанлар Акад. докладлари, Докл. АН УзССР, 1958, № 3, 25—27 (рез. узб.)

Опыты проводились на клинкерах Ангренского и Хилковского цементных з-дов (приведены хим. и минералогич. составы). На их основе были приготовлены портланд- и глинит-портланд-цементы. Глинит добавлялся в кол-ве 35%. Исходные цементы отвечали маркам «250», «300» и «400». Отмечается, что добавка глинита благотворно влияет на рост мех. прочности при сжатии и растяжении в 7-дневном возрасте. Прочность глинит-портланд-цемента (из алитового клинкера) при сжатии и разрыве выше прочности исходного портланд-цемента в 7-дневном возрасте соответственно на 19 и 15%; из алюмоферритного портланд-цемента — на 62 и 35%, из белитового клинкера — 31 и 14%. Все испытания были проведены в р-рах жесткой консистенции. М. Степанова

68241. **Присадка золы при обжиге клинкера. Ляховский** (Absorpcja popiołu przy wypalaniu klinkru. Lahovský Jerzy), Cement. Wapno. Gips, 1957, **13**, № 6, 128—129 (польск.)

В связи со статьей Мусялика о присадке золы к клинкеру (см. РЖХим, 1957, 52009) сообщается, что были проведены многочисленные опыты для определения присадки золы в печах с шамотной футеровкой. Однако полученные результаты не могут быть использованы для практич. целей контроля произ-ва. Б. Левман

68242. **Дискуссия по статье: Хаусон, Тейлор «Метод расчета удельного веса силикатов кальция по их показателям светопреломления». Мак-Коннелл. Ответ авторов.**— (A method for the calculation of the specific gravities of calcium silicates from their refractive indices by J. W. Howison, H. F. W. Taylor. Discussion. McConnell J. D. C.— Authors' reply.), Mag. Concrete Res., 1957, 9, № 27, 182 (англ.)

К РЖХим, 1958, 12076.

68243. **Тампонажный раствор с добавкой таннина. Ян Ци-мин,** Мэйтань гун-е, 1957, № 7, 28—29 (кит.)

68244. **Свойства тампонажных цементов при повышенных температурах и давлениях. Картер, Смит** (Properties of cementing compositions at elevated temperatures and pressure. Carter Greg, Smith Dwight K.), J. Petrol. Technol., 1958, 10, № 2, Techn. Papers, 20—26. Discuss., 26—27 (англ.)

Исследовалось поведение 15 различных тампонажных цементов с замедлителями твердения и без них при повышенных т-рах и давл. 210 *ати* в течение 180 дней после схватывания. Потеря прочности наблюдалась у большинства цементов. Только известково-пуццолановые цементы показали рост прочности при высоких т-рах. Крит. т-рой можно считать 110°, после достижения которой начинается падение прочности. Добавка бентонита приводит к значительному снижению прочности. Цементы с замедлителями при 143—160° начинают терять прочность после 24 час. твердения. При введении утяжелителей (барита и ильменита) существенной потери прочности при 143—160° не наблюдалось. Повышенная водопотребность цементов с бентонитовой и диатомитовой добавками приводит к значительной потере прочности при повышенных т-рах. Цементы с максим. потерей прочности оказались наиболее водопроницаемыми. Зависимости между потерей прочности и такими факторами, как хим. состав, тонкость помола цемента и текучесть цементного р-ра, не было найдено. Рентгенографич. анализ показал, что при гидратации цементов с максим. потерей прочности образуется α-гидрат C_2S. Б. Левман

68245. **Летучие золы. Гарсия-де-Паредес-Гайбройс** (Cenizas volantes. García de Paredes Gaibrois Pablo), Inform. constr., 1957, 10, № 96 (исп.)

При изготовлении бетонов могут применяться смеси из портланд-цемента и летучих зол. Важно знать хим. состав этих зол. Так, напр., летучие золы, полученные от сжигания лигнита, являются более подходящими для произ-ва бетонов, чем золы антрацита. Бетоны, содержащие до 40% золы, богатой окисью алюминия и кремнеземом, не меняют своей прочности после пребывания в течение двух лет в 10%-ном р-ре сульфата натрия или в 1%-ном р-ре серной к-ты. Летучие золы с наименьшим содержанием угля, как, напр., лигнит, влияют на твердение бетона более благоприятно, чем золы с большим содержанием угля, и увеличивают его подвижность. Присутствие золы в бетоне не влияет на его гидротермич. обработку в автоклавах. Бетоны, приготовленные из портланд-цемента и золы, содержащей мало угля, могут обладать такой прочностью, как и бетоны, приготовленные на цементе без золы. Указывается на возможность изготовления бетонной смеси из трех компонентов: портланд-цемента, золы, металлургич. шлаков. При испытании бетонов на сжатие

оказалось, что р-ры, приготовленные из одного портланд-цемента, портланд-цемента и золы, портланд-цемента, золы и металлургич. шлака, после 7 дней твердения соответственно имели прочность 273, 188 и 296 *кг/см²*, а после 28 дней 438, 332 и 508 *кг/см²*.

И. Крауз

68246. **Использование шлакозольных отвалов Красногорской ТЭЦ для производства стеновых материалов. Криммер И. Г.,** Пром.-экон. бюл. Сов. нар. х-ва Свердл. экон. адм. р-на, 1958, № 4, 47—48

Описан опыт уральских предприятий по изготовлению строительных материалов из отвальных шлаков и зол ТЭЦ. Рекомендуется шлакозолу Красногорской ТЭЦ использовать для произ-ва местных вяжущих в-в, кладочных цементов, конструктивного и термоизоляционного пенобетона, круглых стеновых блоков и др. При расходе цемента до 80—70 *кг* на 1 *м³* изделий мех. прочность шлакоблоков составляет 75—93 *кг/см²*. При расходе извести 200, 270 и 340 *кг/м³* мех. прочность блоков составляет соответственно 67—86, 99—107, 128—130 *кг/см²*. При испытании на морозостойкость образцы выдержали 15 циклов. Рекомендуется также использовать шлакозолу для получения легкого заполнителя путем ее спекания. Приведена технологич. схема получения агломерата и физ.-хим. его характеристика.

М. Степанова

68247. **Новый цементный завод с мощным оборудованием. Мештер** (Big equipment dominates new cement plant. Meschter Elwood), Rock Prod., 1957, 60, № 11, 90—93, 122 (англ.)

68248. **Некоторые проблемы, связанные с эксплуатацией цементно-обжигательных вращающихся печей. Эйген** (Einige Probleme des Zementdrehofens. Eigen H.), Zement-Kalk-Gips, 1958, **11**, № 2, 56—63 (нем.; рез. англ., франц.)

Расход тепла на *кг* клинкера (К) определяется суммой теплопотерь (*ккал/кг*) главной системы (излучение, тепло, теряемое с К и с воздухом холодильника); величиной температурного перепада газ — сырье и величиной избытка воздуха на границе главной и побочной систем, где т-ра сырьевого материала имеет среднюю т-ру 550°. Величина температурного перепада зависит в основном от скорости газа. Расход тепла в открытых вращающихся печах (ВП), работающих по сухому способу, увеличивается с повышением скорости газов и колеблется по исследованиям автора от 1217 до 1955 *ккал/кг* К. Расход тепла в этих ВП может быть уменьшен лишь с увеличением их диаметра в свету. Дополнительная система длинных ВП, работающих по мокрому способу, состоит из зон сушки и подогрева. При 37% влажности шлама и наличии цепных завес в зоне сушки расход тепла составляет 930 *ккал/кг* К. Суммарный расход тепла при этом условии может составлять 1200 *ккал/кг* К. При конструировании длинных ВП должен предусматриваться больший диаметр и возможно меньший температурный перепад на границе главной и дополнительной систем. При обжиге сухих сырьевых смесей граница систем находится не во ВП, а в подогревателе (П). Повышение скорости газов и в этом случае обусловливает увеличение расхода тепла, что обязывает к назначению возможно больших размеров П. Усовершенствование П в печах Леполя может быть достигнуто тройным подводом газов а подвесных теплообменников — увеличением кол-ва циклонов. Поступление холодного побочного воздуха в поток отходящих газов между ВП и теплообменником должно быть минимальным. Потеря тепла в этом случае может быть уменьшена подачей в отходящие газы ВП перед их поступлением в П топлива с большой скоростью горения. Наименьшие потери на излучение имеют, по-видимому, ВП с суточной производительностью в 800 *т* и более. Приведен ряд графиков и таблиц.

Г. Копелянский

68249. **Требование к материалам для качественного бетона. Лингам** (The requisite materials for quality concrete. Lingam A. B.), Indian Constr. News., 1957, 6, № 8, 47—51 (англ.)

Приведены требования индийского стандарта к цементу, песку, гравию, щебню и воде для приготовления высококачественного бетона. Тонкость помола цемента должна характеризоваться максим. остатком на сите 4565 *отв/см²* (170 меш) 10% по весу или миним. уд. поверхностью, равной 2250 *см²/г*. Начало схватывания должно быть не ранее 30 мин. и конец — не позже 10 час. Предел прочности при растяжении растворных образцов состава 1 : 3 с содержанием от 8 до 9% воды через 3 дня должен составлять 21 *кг/см²* и через 7 дней — 26,3 *кг/см²*. Предел прочности при сжатии при В/Ц-0,4 через 3 дня должен составлять 112 *кг/см²* и через 7 дней — 175 *кг/см²*. Хим. состав клинкера должен быть следующим (в %): CaO 63, SiO_2 20, Al_2O_3 6,3, Fe_2O_3 3,6. Заполнитель должен быть прочным и долговечным, свободным от глинистых примесей, органич. соединений и растворимых в воде сульфатов. Форма щебня и гравия не должна быть плоской и удлиненной. Песок должен быть также свободен от органич. примесей, присутствие которых определяется погружением на 24 часа определенной навески песка в р-р гидроокиси натрия с конц-ей 2,5—3,0%. Неизменяемость окраски р-ра показывает на отсутствие органич. примесей. Существенным является также однородность заполнителя. Песок должен иметь фракции различного размера. Применение же слишком крупного или слишком мелкого песка нежелательно. Вода для затворения бетона не должна содержать таких вредных примесей, как к-ты, щелочи, масла, сахаристые и прочие в-ва. Вода, содержащая свыше 5% растворенных солей, для затворения бетона непригодна.

В. Горшков

68250. **Материалы для бетона. Хансен** (Tilslags-materialer. Hansen Henry), Beton. idag, 1957, 22, № 6, 180—196 (норв.; рез. англ.)

Рассматриваются вопросы использования песка и ила в качестве заполнителей для бетона. Описаны месторождения песка в Норвегии. Разбираются вопросы отбора проб и испытания заполнителей, а также загрязненность их и форма частиц. Отмечается, что желательно применять в качестве заполнителя крупнозернистые илы. Рассматриваются причины зависимости величины В/Ц от качества заполнителей. Найдено, что необходимое кол-во воды зависит не только от модуля крупности, но и от склонности частиц к взаимодействию.

Из резюме автора

68251. **Матерялы для легких бетонов. II. Вавржин** (Lehčené betony s hlediska surovin. II. Vavřín F.), Stavivo, 1957, **35**, № 12, 480—482 (чешск.; рез. русск. англ., нем., франц.)

Рассматриваются искусств. и природные пористые заполнители легких бетонов: керамзит, кавитит, губчатые осадочные породы — спонгилиты, туфы, вермикулит и сырьевые материалы для газо- и пенобетонов. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 29647.

Из резюме автора

68252. **Модуль крупности заполнителей для бетона. Де-Пра** (Moduli granulometrici degli inerti per calcestruzzo. De Pra M.), Cemento, 1957, **54**, № 11, 23—25 (итал.)

Кратко рассмотрены способы оценки заполнителей по модулю крупности, модулю поверхности и уд. поверхности.

И. Смирнова

68253. **Ленинградский керамзит. Робинсон Д. В.,** Бюл. техн. информ. по стр-ву. Главленинградстрой при Ленгорисполкоме, 1958, № 1, 9—11

В Ленинграде начато произ-во керамзита из местных кембрийских глин. Технология обжига принята по схеме, предусматривающей использование глины без предварительной обработки ее после дробления (сухой способ произ-ва). Приведена схема и описан технологич. процесс. Из выработанного керамзита были получены бетоны с об. в. 800—1600 *кг/м*^{3} с прочностью на сжатие 20—200 *кг/см*^{2}. Приведены рекомендации по реконструкции установки с целью доведения ее производительности до проектной (20 тыс. *м*^{3} керамзита в год). М. Степанова

68254. Факторы, влияющие на процессы спекания, вспучивания и качество аглокерамзита. Бурейко В. С., Гринштейн Х. Р., Каган Р. И., Сб. научн. работ. Н.-и. ин-т стройматериалов. БССР, 1957, вып. 6, 269—281

Приводятся результаты проведенного в лабор. условиях изучения процесса получения аглокерамзита из различных видов глинистого сырья. Установлено, что аглокерамзит можно получить из различных разновидностей глин без применения возврата из шихт следующих составов (в вес. ч.): 1) супеси 88, угля 8, опилок или торфа 6; 2) глины 90, угля 6, опилок 4 или торфа 6; 3) суглинка 91, угля 5, опилок 4 или торфа 6. Показано, что вывод возврата из состава шихты увеличивает производительность на 20%, упрощает технологич. схему произ-ва и удешевляет стоимость продукции без снижения ее качества. Для разработанных составов шихт высокая скорость спекания обеспечивается при разрежении $\geqslant 140$ *мм* вод. ст. При этом крупность зерен шихты не должна превышать 10 *мм*, а крупность зерен топлива — 5 *мм*. Исследование влияния добавок известняка, доломита, железной руды на ход процесса спекания и вспучивания глин показало, что ни один вид добавок в кол-ве от 1 до 5% не оказывает положительного воздействия на процесс спекания. Об. вес аглокерамзита при этом уменьшается незначительно — на 3—4%. Благоприятное влияние на скорость процесса спекания оказывает известь. При замене 3% глины на 3% извести скорость спекания аглокерамзита увеличивается на 25—50%. Г. Масленникова

68255. Реагирующий заполнитель, не обнаруживаемый испытанием по американскому стандарту. Суэнсон (A reactive aggregate undetected by ASTM tests. Swenson E. G.), ASTM Bull., 1957, № 226, 48—51. Discuss., 51 (англ.)

Лабораторными исследованиями установлено, что трещины на поверхности бетона в виде сетки являются следствием взаимодействия доломитизированного известняка, используемого в качестве заполнителя, с цементом. Приведены эксперим. данные по исследованию взаимодействия цемента с заполнителем. Для приготовления бетонных образцов использовались 5 разновидностей заполнителя, 5 разновидностей песка и 6 цементов с общим содержанием щелочей в каждом от 1,19 до 0,10%. Часть бетонных образцов твердела при 23° в атмосфере, имеющей 100%-ную относительную влажность; 2-я часть образцов твердела на открытом воздухе вне лаборатории; 3-я часть подвергалась переменному замораживанию и оттаиванию, 4-я — подвергалась переменному увлажнению и сушке. У хранившихся в различных условиях образцов периодически определялось изменение линейных деформаций. В результате исследований найдено, что доломитизированный известняк, используемый в качестве заполнителя, является источником значительного расширения бетона, вызывая образование трещин. Скорость и степень разрушения бетонных призм возрастают по мере увеличения содержания щелочей в цементе. Пуццоланы и хим. добавки несколько уменьшают р-цию между щелочами и доломитизированным известняком. В. Горшков

68256. Влияние отношения длины образца к его диаметру на кажущуюся прочность бетона при сжатии. Мердок, Кеслер (Effect of length to diameter ratio of specimen on the apparent compressive strength of concrete. Murdock John W., Kesler Clyde E.), ASTM Bull., 1957, № 221, 68—73 (англ.)

Среди многочисленных факторов, влияющих на кажущуюся прочность бетона, важную роль играет отношение длины образца к его диаметру (l/d). Результаты испытаний показали, что отношение $l/d < 1{,}3$ дает значительное возрастание кажущейся прочности. Увеличение отношения l/d от 1,5 до 2,5 почти не сказывается на кажущейся прочности. При этом необходимый поправочный коэф. должен варьироваться в соответствии с прочностью бетона. В случае, если отношение $l/d < 1{,}0$, испытания на прочность дают непостоянные результаты. С. Круглов

68257. Разрушение бетонных образцов при испытании на сжатие. Невилл (The failure of concrete compression test specimens. Neville A. M.), Civil Engng and Public Works Rev., 1957, **52**, № 613, 773—774 (англ.)

Рассматриваются напряжения в образцах бетона при разрушении. С. Круглов

68258. Полевые испытания однородности бетона с добавкой летучей золы, уложенного в тело плотины. Сэки, Кавахара, Окуда, Мурано, Куросаки, Куросава, Араи (Seki Shingo, Kawahara Tomozumi, Okuda Toru, Murano Genichi, Kurosaki Tatsuji, Kurosawa Tatsuo, Arai Taiji), Дэнрёку гидзюцу кэнкюсё сёхо, J. Techn. Res. Lab., 1956, **6**, № 4—5, 32—42 (японск.; рез. англ.)

68259. Влияние водонепроницаемого покрытия на долговечность бетона. Митчелл (Effect of a waterproof coating on concrete durability. Mitchell Warrington G.), J. Amer. Concrete Inst., 1957, 29, № 1, 51—57 (англ.)

С целью повышения долговечности бетона проведено исследование влияния на него неопрена-латекса (НЛ). Бетонные образцы размером $89 \times 114 \times 40$ *мм*, содержащие наполнитель небольшой долговечности, в течение 14 дней хранились в стандартных условиях, после чего поверхность образцов высушивалась и сразу же покрывалась слоем НЛ, толщина которого составляла $\sim 1{,}6$ *мм*. В течение последующей недели НЛ полностью приобретал свойства резины. После этого призмы подвергали стандартному ускоренному испытанию на замораживание и оттаивание. После 150 циклов контрольные образцы снизили модуль упругости на 50% и полностью разрушились через 300 циклов. Образцы же, покрытые слоем НЛ, после 1200 циклов попеременного замораживания и оттаивания не показали снижения динамич. модуля упругости. Кроме этого, образцы, покрытые НЛ, испытывались на устойчивость к воздействию абразивного материала путем обработки образцов под пескоструйным аппаратом. При этом было установлено, что после одного часа обработки контрольные образцы разрушались на глубину $\sim 2{,}2$ *мм*, в то время как образцы, покрытые НЛ, показали незначительное разрушение покровного слоя после 5-часовой обработки. В. Горшков

68260. Теплый бетон — низкая прочность. Томсон (Warm concrete — lower strength. Thomson Harry F.), Pit and Quarry, 1957, **49**, № 9, 319—321 (англ.)

Приведен обзор работ и результаты эксперим. исследований по вопросу влияния т-ры на прочность бетона. Установлено, что бетон, твердевший в течение

28 дней при т-ре 5°, имел прочность ниже, чем тот же бетон, твердевший при 23°; бетон, твердевший при 35°, сначала быстро набирал прочность, а к 28-дневному возрасту прочность его составляла менее 80% от прочности бетона, твердевшего при 23°. Повышенная т-ра изменяет физ.-хим. сущность процесса гидратации, с повышением т-ры увеличиваются изменения в составе и структуре продуктов гидратации. Если в продуктах гидратации цемента при обычных условиях образуется главным образом гелеобразная масса, то при повышенной т-ре в большем кол-ве образуется кристаллич. фаза, что снижает механич. прочность бетона. Приводятся также прочностные показатели бетона, твердевшего при 54 и 74°. Бетон при этих условиях твердения через сутки показал увеличение прочности, но в последующий период прочность бетона снизилась, как при хранении при 54°, так и при 74°. В другом опыте бетонные образцы с постоянным В/Ц = 0,50 готовились и выдерживались в течение 2 час. при т-рах 21, 29 и 46°, после чего в течение 6 месяцев образцы хранили при т-ре 21°. При этом также установлено, что по мере повышения т-ры хранения образцов прочность снижается во все сроки твердения. В. Горшков

68261. **Укладка бетона на профилированную (структурную) листовую резину. Джонс** (Casting concrete on textured sheet rubber. Jones F. E.), Rubber Developm., 1956, 9, № 4, 103—105 (англ.)

С целью получения гладкой или профилированной поверхностей бетонных изделий, не требующих дальнейшей обработки, использованы резиновые листы, прикрепленные к внутренней стороне опалубки. В зависимости от поверхностного профиля резиновых листов возможно получить любой архитектурный профиль поверхности затвердевшего бетонного изделия. Перед укладкой бетона поверхность резиновых листов смазывается минер. или каким-либо другим маслом, а также возможно использование известкового молока. При укладке бетона применяется как внутреннее, так и поверхностное вибрирование. Необходимо при этом уделять основное внимание тщательности стыкования резиновых листов, достигая миним. зазора между отдельными листами. В. Горшков

68262. **Различные направления зимнего бетонирования. Суэнсон** (Winter concreting trends in Europe. Swenson F. G.), J. Amer. Concrete Inst., 1957, **29**, № 5, Proceedings, 54, 369—384 (англ.)

Описана технология укладки бетона в зимнее время в различных европейских странах, широко применяемая в послевоенный период. Рассматриваются мероприятия, применяемые в Европе, по укладке бетона в зимнее время. Приведен пример укладки бетона в зимнее время в Швеции при т-рах от 5 до —10° и ниже как с применением хлористого кальция, так и без него. В Европе широко используется метод подогрева материалов. Шведское цементное объединение рекомендует нагревать воду и песок до 60° при использовании нормального цемента, а при использовании быстротвердеющего цемента — до 35°. С целью ускорения твердения бетона широко применяется водн. р-р хлористого калия в кол-ве 1—2%. С целью большего тепловыделения при бетонировании в зимних условиях рекомендуется вводить повышенное кол-во цемента. В Норвегии широко применяется предварительный прогрев основания для укладки бетона. Бетон, укладываемый в формы, часто прогревается горячей водой или паром. В скандинавских странах широко применяется устройство тепляков из различных материалов, источником тепла для которых является сжигание древесины, угля, а также электропрогрев и передвижные паровые котлы. При этом особое внимание уделяется равномерности прогрева бетона. Автор отмечает, что развитие техники «холодного» бетонирования, разработанный в Советском Союзе, представляет особый интерес. В. Горшков

68263. **Огнеупорные бетоны. Чер** (Különleges tűzálló betonok. Cser Arisztid), Építőanyag, 1957, **9**, № 6, 293—297 (венг.)

Описаны огнеупорные бетоны, не содержащие гидравлически твердеющего компонента. Их твердение основано на р-циях, протекающих при повышенных т-рах. Такие бетоны можно изготовить из многих огнеупорных материалов. Вяжущие выбираются с таким расчетом, чтобы разложение его при рабочей т-ре лишь в незначительной степени влияло на состав жидкой фазы. Само вяжущее играет роль только до того момента, когда керамич. новообразование начинает полностью обеспечивать необходимую механич. прочность при рабочей т-ре. Из основных огнеупорных материалов изготовлялись бетоны на сульфатированном вяжущем. Шамотный, динасовый, муллитовый и корундовый бетоны приготовлялись на фосфатной связке. В статье описан механизм твердения этих бетонов, а также даны их физ. характеристики и примеры применения. Д. Пюшпеки

68264. **Штукатурка на бетоне. Райдер** (Plastering on concrete. Ryder J. F.), Nat. Builder, 1958, **37**, № 9, 335—337 Repr.— J. Roy. Instn Chartered Surveyors. (англ.)

Проводились исследования сцепления (С) между штукатуркой и бетонными плитами. Наилучшее С может быть получено при применении штукатурки из полуводн. гипса с замедлителями. При этом должна быть обеспечена правильная технология штукатурных работ. Нарушение С вызывается различием в размерах усадки и термич. расширения поверхностных слоев гладкого бетона и штукатурки. Для улучшения С рекомендуется смачивать поверхность штукатурки или бетона (предпочтительнее — второго) жидкостью из эмульсии поливинилацетата. Плотный бетон дает наилучшую поверхность для нанесения штукатурки. Если бетон изготовлен на заполнителях с низким термич. расширением (напр., на известняке), то общая толщина штукатурки не должна превышать 9,5 *мм*. Для двухслойной штукатурки должен применяться гипс в смеси с песком (1 : 1,5 по объему) с добавкой 5% гашеной извести. Б. Левман

68265. **Проверка бетона на строительстве плотины Тоноями. Нисикиори**, Хацудэн суйрёку, Hydro Electr. Power, 1957, № 30, 1—9 (японск.)

68266. **Контроль бетонной массы детройтской плотины. Кларк** (Mass concrete control in Detroit Dam. Clark Roy R.), J. Amer. Concrete Inst., 1957, **28**, № 12, 1145—1168 (англ.)

Приведены результаты измерений т-ры различных зон бетонной плотины, сооруженной у г. Детройта. Контроль т-р по зонам осуществлялся в течение всего строительного периода и после него в течение 3 лет. Для изготовления бетона, предназначенного в тело плотины, использовались два вида цемента. В основание плотины (1-я зона) был заложен бетон на цементе, имеющем тепловыделение в 7 дней твердения, равное 60 *кал/г*, а в 28 дней 70 *кал/г*. Выше этой зоны (2-я зона) бетон изготовлен на цементе с тепловыделением в 7 дней 70 *кал/г*, а в 28 дней 80 *кал/г*, в 3-ю зону заложен бетон на том же цементе, что и для 1-й зоны, а верхняя часть плотины (4-я зона) возводилась на том же цементе, на котором возводилась 2-я зона. В жаркую погоду на бетонных з-дах материалы искусственно охлаждались до такой т-ры, чтобы готовая бетонная масса в момент укладки имела т-ру, не превышающую 10°. Дополнительное охлаждение уложенного бетона осуществлялось холодной водой, пропускаемой через систему труб, вмонтирован-

ных в тело плотины. Приведены результаты изменений коэф. термич. расширения бетона в различных зонах. В результате контроля т-ры бетона в теле плотины установлено, что максим. подъем т-ры в течение первых 30 дней после укладки в различных зонах составил от 5,5 до 22°. Автор считает целесообразным предварительное охлаждение наполнителя и воды при получении бетонной смеси для массивных сооружений. В. Горшков

68267. **Опыт использования бетонной смеси на строительстве гидроэлектростанции Синьаньцзян. Чжан Гуй-юн,** Шуйли фадянь, 1957, № 7, 10—16 (кит.)

68268. **Резонансный способ и измерение скорости звука для оценки качества бетона. Вальц** (Resonanzverfahren und Laufzeitmessung zur Prüfung des Betons. Walz K.), Beton, 1958, 8, № 2, 35—37 (нем.; рез. англ., франц.)

Указывается, что как резонансный метод, при котором определяется частота собственных колебаний испытуемого образца, так и способ измерения скорости прохождения звука через бетон (Б) связаны с упругими свойствами Б и могут применяться для оценки его механич. свойств. Резонансный способ следует применять преимущественно для изучения изменений структуры и прочности Б при длительных испытаниях, способ измерения скорости распространения звука при оценке прочности и однородности бетонных конструкций. Е. Штейн

68269. **Исправление к статье: Фергусон, Калоусек, Смит «Испытания нового метода измерения объемных изменений в кладке из бетонных блоков»** (Errata.—), J. Amer. Concrete Inst., 1957, 29, № 6, Part 2, XI (англ.)

К РЖХим, 1958, 22246.

68270. **Водопроницаемость бамбука. Юань Цзинь-ван** (Yuan Chin-wang), Тун-Цзи дасюэ сюэбао, Научн. ж. Политехн. ин-та Тун-Цзи, 1957, № 4, 177—183 (кит.; рез. англ.)

Приведены результаты опытов по обработке бамбука, используемого вместо стальной арматуры в армированном бетоне для придания ему свойства водонепроницаемости. Из резюме автора

68271. **Обработка бамбука для придания ему водонепроницаемости. Бамбуковая арматура используется вместо стальной в армированном бетоне. Ху Син-фан** (Hu Hsing-fang), Тун-Цзи дасюэ сюэбао, Научн. ж. Политехн. ин-та Тун-Цзи, 1957, № 4, 185—192 (кит.; рез. англ.)

68272. **Свойства асфальтовых битумов и их применение в дорожном строительстве. Ли, Николас** (The properties of asphaltic bitumen in relation to its use in road construction. Lee A. R., Nicholas J. H.), Quarry Managers' J., 1958, 41, № 8, 302—305; Civil and Struct. Engrs Rev., 1958, 12, № 2, 86—91. J. Inst. Petrol., 1957, 43, № 405, 235—246 (англ.)

Приведены данные о старении битумов различных месторождений, взятых из дорожных покрытий через 2—17 лет эксплуатации. И. Смирнова

68273. **Строительство дорог из дегтебетона. Рейнбот** (Teerstraßenbau. Reinboth K.), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1957, 8, № 11, 365—392 (нем.)

См. РЖХим, 1958, 33365.

68274. **Новое в применении известковых растворов с добавками. Рик** (Neuere Entwicklungen bei Mörtelzusätzen. Rick Anton W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 20, 583—585 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассматривается роль добавок, улучшающих вяжущие в-ва. Описано назначение некоторых из них (смачивающие в-ва, сульфитные щелока, поливинилацетаты, казеин, квасцы, фосфаты и др.) и указаны перспективы их применения. Г. Шураев

68275. **Применение пуццолановых материалов в растворах и бетонах. Муртхи** (The use pozzuolanic materials in mortars and concretes. Murthy C. K.), Indian Concrete J., 1957, 31, № 6, 186—190 (англ.)

В связи с большой программой строительства в Индии рассматривается вопрос о применении пуццолановых добавок (ПД) в р-рах и бетонах, в частности для гидротехнич. сооружений. В Индии в качестве ПД применяют обожженную глину суркхи и кальцинированный глинистый сланец. Бетоны с добавкой суркхи применены в строительстве двух крупных объектов. Дается подробный обзор исследований по вопросу о свойствах ПД и способах их применения. Б. Левман

68276. **Уплотнение затвердевшего цементного раствора с помощью бентонита кальция. Ташшоньи** (Kalciumbentonit tömités alkalmazása cementinjektálásoknál. Tassonyi Zsolt), Mélyépítéstud. szemle, 1957, 7, № 1—3, 40—43 (венг.)

Опыты показали, что введение в трещины цементного камня водн. суспензии бентонита Са повышает его плотность, водонепроницаемость. Д. Пюшпеки

68277 Д. **Исследование изменения дисперсности минералов цементного клинкера при их взаимодействии с водой методом радиоактивных изотопов. Зайцева Н. Г.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1957

68278 Д. **Исследование свойств смешанных цементов повторного помола и бетонов на их основе. Попов Л. Н.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. инж.-строит. ин-т, М., 1958

68279 П. **Способ обжига извести, цемента и магнезита и т. п. на агломерационной ленте. Родис** (Verfahren zum Sintern von Kalk, Zement, Magnesit od. dgl. auf einem Saugzugsinterband. Rodis Franz) [Knapsack-Griesheim A.-G.]. Пат. ФРГ 966137, 11.07.57

Способ обжига с использованием возврата, причем зерна возврата с крупностью до 6 *мм* предварительно рассеиваются тем или иным способом на две фракции: 6—3 и 3—0 *мм*. Способ отличается тем, что для изготовления гранул используется только мелкая фракция, а гранулы, смешиваемые с более крупными зернами, обжигаются обычным способом на ленте, имеющей подстилающий слой из возврата. Г. Копелянский

68280 П. **Способ изготовления цемента. Тышка** (Spósób wytwarzania cementu. Tyszka Henryk). Польск. пат. 36709, 20.01.56

Способ характеризуется применением в качестве основного сырьевого компонента (вместо известняка) щел. отходов бумажно-целлюлозной пром-сти и сатурированных отходов сахарной пром-сти. Сырьевая смесь для обжига цементного клинкера может содержать 40% щел. отходов, 40% отходов сахарной пром-сти и 20% глины. Кроме того, указанные отходы могут быть применены и в качестве добавки к известняку (до 20%) при обжиге обычной сырьевой смеси. Б. Левман

68281 П. **Производство цемента. Ито Сатитакэ** [Ито Сатитакэ, Такияма Йонэтаро]. Японск. пат. 438, 24.01.56

В дополнение к пат. 3677 (1950 г.) автор настоящего патента предлагает использовать в качестве топлива порошок каменного угля и часть известняка подавать в печь в смеси с топливом также не в виде крупных кусков, а в виде порошка. Эффективность такого способа обжига известняка идентична с обжигом сырья по способу, изложенному в пат. 3677. В. Зломанов

68282 П. **Способ производства силиката кальция и кремнекислоты, пригодных в качестве наполнителя, а также раствора едкой щелочи из силикатов щелочных металлов** (Verfahren zur Herstellung von als Füllstoff geeignetem Calciumsilicat und einer ebensolchen Kieselsäure sowie von einer Ätzalkalilauge aus Alkalisilicaten) [Van Baerle & Co., Chemische Fabrik]. Пат. ФРГ 956494, 17.01.57

Способ произ-ва силиката кальция и кремнекислоты, пригодных в качестве наполнителя, а также р-ра едкой щелочи из силикатов щел. металлов, при котором силикаты щел. металлов, имеющих молярное соотношение 1 : 1, разлагаются гидроокисью кальция, а образовавшийся р-р едкой щелочи отделяется. Кремнекислота получается в данном случае выделением окиси кальция из силиката кальция путем введения к-т, образующих растворимые в воде соли кальция. Способ отличается тем, что разложение силиката щел. металлов тонкодисперсной гидроокисью кальция производится при обычной или повышенной, но значительно меньшей, чем точка кипения, т-ре. Е. Штейн

68283 П. **Способ улучшения качества, в частности повышения прочности цементного камня, цементного раствора, бетона или подобного материала, изготовленного на основе гидравлического вяжущего. Фрейтаг** (Verfahren zur Verbesserung von Zement, Zementmörtel, Beton oder ähnlichen, hydraulische Bindemittel enthaltenden Massen, insbesondere zur Erhöhung ihrer Festigkeit. Freitag Friedrich Erich) [Dyckerhoff und Widmann K. G., Friedrich Erich Freitag]. Пат. ФРГ 961604, 11.04.57

Способ улучшения качества цементного камня, цементного р-ра, бетона или подобного материала, изготовленного на основе гидравлич. вяжущего, отличается применением добавок, относящихся к группе сложного полиэфира серной к-ты, представленного или в виде солей сложного полиэфира серной к-ты и высокомолекулярных углеводов или их искусств. модификаций, как, напр. частично окисленная целлюлоза, или в виде солей сложного полиэфира серной к-ты и искусств. высокополимерных соединений с свободными алкогольными гидроксильными группами. Г. Копелянский

68284 П. **Производство стеновых материалов. Кубота Морисаку.** Японск. пат. 4385, 11.06.56

Берут 205 *кг* какого-либо волокнистого растительного материала с большим содержанием целлюлозы (напр. солома), режут его на куски длиной 5 *см* и перемешивают с 205 *кг* какой-либо мякины, напр. рисовой. Смесь загружают в автоклав, куда заливают 19 *кг* смешанного р-ра, содержащего 0,74% CaO и 1,2% Na_2O, и все это кипятят в течение 2 час. при давлении пара в автоклаве ~15 *кг*. Полученное волокно промывают водой, затем добавляют к нему 10 *кг* отбельного порошка и отбеливают. После завершения процесса отбеливания берут 1 *л* 49%-ной H_2SO_4 и разбавляют ее 30 *л* воды. 15 *л* разб. к-ты обрабатывают отбеленное волокно, тщательно промывают водой, обезвоживают при помощи центробежного сепаратора и измельчают. Грубоизмельченное волокно просушивают при комнатной т-ре или при помощи ИК-лучей, добавляют к нему 1 *кг* порошка хлорвинила, 2 *кг* порошка слюды и 3 *кг* $Ca(OH)_2$ и смесь хорошо перемешивают. К полученному сухому порошку добавляют 0,3 вес. % порошка konnяку (название травы, из которой приготовляют в смеси с крахмалом пасту для гектографов), порошка рога или муки и некоторое кол-во воды. Полученной клейкой массой покрывают стены и затем, когда они просохнут, проглаживают их горячим утюгом. Патентуемый состав обладает высокими теплоизоляционными и звукоизоляционными свойствами и высокой огнеупорностью. В. Зломанов

68285 П. **Производство высокотемпературных изоляционных материалов. Деннинг** (Manufacture of high temperature insulating materials. Denning Paul S.) [F. E. Schundler & Co. Inc.]. Пат. США 2784085, 5.03.57

Метод состоит в получении водн. р-ра $CaCl_2$ (3° Be′) и приготовления на нем литейного шликера, содержащего (в %): CaO 15—22, диатомовой земли 7—20, асбестового волокна 10—15 и 40—70 гранулированного вспученного перлита. Отливка и обезвоживание блоков толщиной 12,5 *см* происходит в течение 4—5 мин. Сушка производится при 260° в течение 60 час. Присутствие асбестового волокна препятствует образованию трещин при сушке. С. Туманов

68286 П. **Изготовление труб из цемента и каких-либо волокнистых материалов типа асбеста. Синоцука Макото, Танабэ Киёси.** Японск. пат. 3133, 26.04.56

Тонкий мягкий слой теста, приготовленного из смеси асбеста (1 вес. ч.), цемента (5—8 вес. ч.) и воды (5—10 вес. ч.), толщиной 0,2—0,5 *мм* накладывают на ролик с внешним диам. 98,5 *мм* и длиной 3,1 *м* и таким образом получают мягкую трубу длиной 3,02 *м* и толщиной стенок 12 *мм*. Все это помещают в трубчатую форму с внутренним диам. ~125 *мм* и вращают со скоростью 50 об/мин, постепенно повышая скорость вращения до 200 об/мин. После этого трубу снимают с роликов. М. Гусев

См. также: Строит. матер., применяемые в памятниках архитектуры и найденные в археологич. раскопках 66428—66430. Стабилизаторы двукальциевого силиката 66799. Автоматич. контроль в цементной пром-сти 67763

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор *В. Г. Фастовский*

68287. **Производство двуокиси углерода. Ли Юитай,** Чжугун, 1957, № 5, 10—12 (кит.)

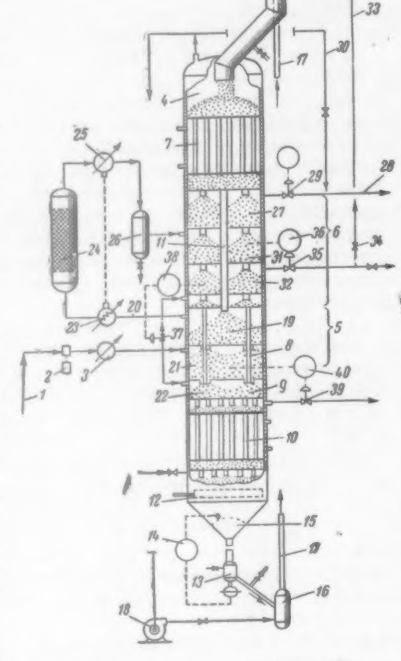
68288 П. **Усовершенствование процесса испарения жидкого кислорода. Монро** (Improvements in or relating to the revaporization of liquid oxygen. Monroe Adam Gregory) [The British Oxygen Co. Ltd]. Англ. пат. 743911, 25.01.56

Предложена конструкция газификатора (Г) жидкого O_2, отличающегося малым весом, простотой устройства, надежностью в эксплуатации и предназначенного для дыхательных аппаратов, используемых в авиации, горнодобывающей промышленности и т. п. Г состоит из металлич. цилиндрич. кожуха, в котором расположен патрон со съемной крышкой: к ней подвешена проволочная корзинка, заполненная пористой синтетич. смолой. Для зарядки Г корзинка с пористой массой извлекается и погружается в жидкий O_2, который проникает в нее и задерживается там, занимая до 70% объема. Затем корзинка устанавливается в патрон, плотно закрываемый крышкой. При работе дыхательного аппарата выдыхаемый газ, содержащий O_2, CO_2 и влагу, подвергается хим. очистке от CO_2, в результате которой т-ра газа повышается. Теплый газ, состоящий из O_2 и водяных паров, поступает в Г снизу и движется вверх в кольцевом пространстве, образованном наружным кожухом и патроном; при этом газ охлаждается, что сопровождается конденсацией влаги, которая стекает и выводится из нижней части Г. Тепло воспринимается жидким O_2, находящимся в пористой массе, и происходит частичное испарение O_2. Газообразный O_2, образовавшийся в результате испарения жидкого O2, выводится из

патрона и смешивается с поступающим газом. На выходе из Г (в верхней его части) достигается требуемая т-ра O_2, который затем направляется в маску дыхательного аппарата. В Г исключается всплескивание жидкого O_2, что особенно важно для нормальной работы аппарата. Ю. Петровский

68289 П. Метод и аппаратура для получения водорода. Берг (Hydrogen production process and apparatus. Berg Clyde H. O.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2759799, 21.08.56

Патентуется метод получения водорода высокой чистоты из газовой смеси — продукта каталитич. гидрирования углеводородов или газификации твердого топлива с последующей конверсией CO в CO_2,— очисткой H_2 от примесей в адсорбционном аппарате непрерывного действия. Смесь, содержащая ~ 75% H_2, 15—20% CO_2, остальное CO, CH_4, O_2 и N_2, засасывается по трубе *1* компрессором *2*, охлаждается в холодильнике *3* и направляется в разделительную колонну *4*, которая состоит из первичной разделительной секции *5* и вторичной разделительной секции *6*. Уголь (У) или другой адсорбент подается в верхнюю часть колонны *4* и движется вниз компактным неожиженным слоем. После охлаждения в трубчатом холодильнике *7* поток У разделяется на две части: 1-й поток У проходит зоны разделительной секции *6*, по трубам *8* попадает в ректификационную зону *9*, а затем подвергается нагреву и десорбции в десорбционной зоне *10*. 2-й поток У по центральной трубе *11* поступает в верхнюю часть *5*; в ректификационной зоне *9* соединяется с 1-м потоком У и подвергается десорбции в *10*. Скорость движения У по колонне регулируется распределительной тарелкой *12*. Горячий У отводится через запорный вентиль *13*, приводимый в действие регулятором *14*, который отводит У в зависимости от его уровня в бункере *15*. У поступает в транспортер *16* и газлифтом по трубе *17* направляется в верхнюю часть колонны; в качестве лифтгаза используются легкие фракции разделяемой смеси (H_2), засасываемые из верхней части *4* газодувкой *18*. Охлажд. в *3* газ поступает в *4* и поднимается противотоком У в 1-й адсорбционной зоне *19*; при этом CO_2, H_2O и CH_4 адсорбируются и поднимающийся газ обогащается H_2, O_2, CO и N_2. Этот промежуточный продукт удаляется из *4* по трубе *20*, а У проходит 1-ю и 2-ю промывные зоны *21* и *22*, где продувается тяжелыми компонентами, поднимающимися из десорбера *10*; при этом из У вытесняются адсорбированные им легкие газы, которые поднимаются вверх и присоединяются к потоку промежуточного продукта. Отводимый по *20* газ нагревается в теплообменнике *23* до 280—390° и подается в *24*, где в присутствии платины, нанесенной на алюмогель, происходит каталитич. связывание примесей с H_2, в результате чего содержание CO, CO_2 и O_2 резко уменьшается. Продукты этого процесса охлаждаются в теплообменнике *25* до т-ры ~4° и конденсат отделяется в сепараторе *26*. Охлажд. газы, содержащие H_2, CH_4, N_2 и следы H_2O, возвращаются в среднюю часть *6* и поднимаются вверх через 2-ю адсорбционную зону *27*. Здесь из газа другим потоком У адсорбируются все примеси, и чистый H_2 отводится по трубе *28* через вентиль обратного давления *29*. Часть H_2 продувается через трубки холодильника *7*, способствуя охлаждению У, и затем используется для газлифта; другой поток H_2 по трубе *30* присоединяется к продукту. У промывается в зонах *31* и *32* поднимающимися снизу газами. В зоне *32* десорбируется CH_4; часть CH_4 поднимается в *31* и вытесняет из У H_2, который поднимается вверх и присоединяется к продукту. Другая часть CH_4 отводится в качестве бокового продукта по трубе *33* через вентиль *34*; кол-во отводимого CH_4 дозируется вентилем *35*, на который воздействует регулятор *36*, регистрирующий т-ру слоя У в зоне *31*. Часть тяжелых компонентов из *9* направляется в *32* для десорбции CH_4; поток этого газа дозируется вентилем *37*, на который воздействует регулятор *38*, регистрирующий т-ру в *32*. Другая часть тяжелых компонентов удаляется в качестве нижнего продукта через вентиль *39*, на который воздействует регулятор *40*, регистрирующий т-ру слоя в зоне *21*. Специфич. особенностью процесса является поглощение в 1-й адсорбционной зоне *19* относительно малого объема адсорбирующихся компонентов из большого объема газов с высокой теплоемкостью (H_2). Рекомендуется вести процесс адсорбции при наименьшем допустимом расходе У; при этом выделяющаяся теплота адсорбции не будет уноситься вниз с У, а будет передаваться промежуточному продукту, который может выводиться из *4* по трубе *20* при т-ре 66—120°, что значительно снижает затраты на нагрев его в *23*. В результате очистки по предлагаемому методу содержание примесей в продукционном H_2 снижается до $4 \cdot 10^{-4}$%. А. Ровинский



РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 68290—69637 № 20 25 октября 1958 г.

IV

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 3)

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

68290. **Промышленность органической химии в Финляндии. Нюман** (Organisk kemisk industri. Nyman G. A.), Tekn. kemian aikakausilehti, 1955, **12**, № 20, 692, 695 (шведск.; рез. англ.)

Развитие финской органич. пром-сти базируется на двух видах сырья: целлюлозе и спирте из сульфитных щелоков. В последний год удвоено произ-во карбоксиметилцеллюлозы и внедрено произ-во CH_3-COOH и ее производных. Одна из фирм наметила удвоить произ-во окиси этилена и ее производных из спирта, напр., различных неионогенных поверхностноактивных в-в. В Финляндии разрабатывают способ полимеризации этилена при низком давлении с целью использования спирта из сульфитных щелоков.

Ю. Вендельштейн

68291. **Экстракция жидкостями. Трейбал** (Liquid extraction. Treybal Robert E.), Industr. and Engng Chem., 1958, **50**, № 3, 463—473 (англ.)

Обзор методов экстракции, применяемых для выделения и очистки нефтяных продуктов, фармацевтич. препаратов, жиров и масел, соединений металлов (напр., U, Zr, Hf, Nb, Ta и др.). Библ. 342 назв.

И. Шалавина

68292. **α-Олефины с неразветвленными цепями.—** (Straight-chain alpha olefins.—), Chem. Process., 1957, 20, № 4, 76—78 (англ.)

Краткое описание свойств и перспектив использования неразветвленных α-олефинов, содержащих 12—22 атомов С.

О. Нефедов

68293. **Производство органических растворителей на базе хлора и ацетилена. Син То Хен,** Квахак-ка кисуль (хвахак-пхен), 1956, № 1, 21—29 (кор.)

Исходя из C_2H_2 и Cl_2, получают с выходом 73,3—87,8% *симм-цис-* и *транс-*дихлорэтилены, трихлор- и тетрахлорэтилены, а также тетрахлор- и пентахлорэтаны. Получаемые в-ва используют в качестве различных р-рителей в пром-сти и быту. Приведены технологич. схемы процессов.

О. Нефедов

68294. **Последние достижения и перспективы развития промышленности хлористого винила в КНДР. Лё Ген Гу,** Квахак-ка кисуль, 1955, № 1, 6—14 (кор.)

Рассмотрены состояние и перспективы развития отечественной пром-сти получения и переработки CH_2=CHCl (I). Приведено краткое описание промышленных методов получения I из этилена и Cl_2 и из C_2H_2 и HCl-газа, а также способов полимеризации I. Дана технологич. схема процесса синтеза I из C_2H_2 и HCl.

О. Нефедов

68295. **Давление паров смесей хлористого аллила с керосином. Зелинский, Сукнаровская** (Prężności par mieszanin chlorku allilu z naftą świetlną. Zieliński A. Zb., Suknarowska S.), Przem. chem., 1957, **13**, № 5, 279—281 (польск.; рез. русск., англ.)

Для абсорбции паров CH_2=$CHCH_2Cl$ (I) из отходящих газов процесса произ-ва I высокотемпературным хлорированием пропилена Cl_2 часто применяют керосин. Проведены опыты определения давления паров смесей I с керосином, требуемые при расчетах абсорбционной аппаратуры. Давление паров измеряли по динамич. методу. Показано, что эти смеси дают существенные отклонения от закона Рауля. Установлено, что керосин является очень хорошим сорбентом паров I. Приведены таблицы и диаграммы.

К. Зарембо

68296. **К вопросу получения алканолов из нефтяных алканов. Некрасова В. А.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 6, 798—799

Описано получение *н*-алканолов-1 с 6—12 атомами С гидролизом соответствующих 1-хлоралканов (I), полученных хлорированием *н*-алканов (II), выделенных из бензина прямой гонки крымской нефти или синтезированных по Вюрцу. Хлорирование II проводили термич. методом в присутствии NO_2. Полученные I после обычной обработки ректифицировали на колонке и затем гидролизовали 20%-ным NaOH в присутствии 50 вес.% эмульгатора (продукт сульфохлорирования тяжелых фракций синтина) во вращающемся автоклаве емк. 1 *л* (170—175°; 20—25 *ат*, 2 часа; скорость вращения автоклава 150 об/мин.). Фракционированием продуктов гидролиза на колонке выделяли с выходом 75—80% соответствующие алканолы ROH (указаны R, т-ра кипения, $n^{20}D$, d_4^{20}): *н*-C_6H_{13}, 155—156°/754 *мм*, 1,4179, 0,8185; *н*-C_7H_{15}, 176—177°/755 *мм*, 1,4241, 0,8218; *н*-C_8H_{17}, 195—196°/754 *мм*, 1,4292, 0,8245; *н*-C_9H_{19}, 215—216°/753 *мм*, 1,4334, 0,8273; *н*-$C_{10}H_{21}$, 229—230°/754 *мм*, 1,4368, 0,8291; *н*-$C_{11}H_{23}$, 146—147°/25 *мм*, 1,4404, 0,8354; *н*-$C_{12}H_{25}$, 149—150°/20 *мм*, 1,4439, 0,8372. Приведены также свойства исходных II и I.

О. Нефедов

68297. **Двуосновные кислоты. Пути получения смеси нонандикарбоновой и декандикарбоновой кислот. Стидман, Питерсон** (Dibasic acids. Routes to a mixture of undecanedioic and dodecanedioic acids. Steadman Thomas R., Peterson John O. H.), Industr. and Engng Chem., 1958, **50**, № 1, 59—62 (англ.)

Смеси нонандикарбоновой к-ты (I) и декандикарбоновой к-ты (II) получали расщеплением 12-окси- или 12 кетостеариновой к-ты водн. р-ром NaOH в присутствии CdO в качестве катализатора расщепления и

ингибитора коррозии аппаратуры и расщеплением 12-оксистеариновой к-ты или ее метилового эфира конц. HNO_3 в присутствии Cu-порошка и NH_4-ванадата. В первых двух случаях выход смеси **I** и **II** составлял 61,4 и 55,4%, а в последних двух случаях 79,6% (40,1% I и 39,5% II) и 60,2% (содержание дикарбоновых к-т 98,5%). При окислении с помощью HNO_3 возможно применение непрерывного процесса. По соединению с ди-2-этилгексиловым эфиром себациновой к-ты смеси ди-2-этилгексиловых эфиров **I** и **II** являются хорошими пластификаторами для поливинилхлорида. Они не пригодны в качестве синтетич. смазочных масел для военных целей из-за высокой т-ры плавления. Не пригодны для этих целей в качестве смазочных масел и дидециловые и изооктиловые эфиры **I** и **II**, поскольку первые затвердевают при т-ре от —40° до —45°, а вторые — при т-ре от —35 до —40°.

Я. Кантор

68298. **Продукты дегидратации кислот. Ким Лян Ха,** Квахак-ка кисуль (хвахак-пхен), 1956, № 3, 61—65 (кор.)

Обзор препаративных и промышленных способов получения ангидридов различных моно-, ди- и поликарбоновых к-т алифатич., алициклич. и ароматич. рядов.

О. Нефедов

68299. **Синтез пропионового ангидрида и пропионовой кислоты. Брукс, Грешам, Харди, Лаптон** (Synthesis of propionic anhydride and propionic acid. Brooks R. E., Gresham W. F., Hardy J. V. E., Lupton J. M.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 12, 2004—2007 (англ.)

Опытами в полузаводском масштабе установлена эффективность $Ni(CO)_4$ (I) в качестве катализатора синтеза $(C_2H_5CO)_2O$ (II) из C_2H_4 (**III**), CO (**IV**) и C_2H_5COOH (**V**) и синтеза **V** из **III**, **IV** и воды. Приведены кривые, характеризующие влияние т-ры, давления, конц-ии I и продолжительности контакта на конверсию **V** в II, а также влияние т-ры и давления на конц-ию **V** и II в реакционной смеси. Максим. активность I проявляет, когда он находится на грани стабильности (когда I находится в равновесии со следами металлич. Ni). При 270—290°, давл. 300—600 *ат* и составе смеси, при которой I в газах, покидающих реактор, находится на грани стабильности, конверсия III достигает 40—70% и выходы **II** и **V** 94—98%. В соответствии с выбранным режимом возможно получение смеси с любым соотношением **II** и **V.** В проведенных опытах IV (хранившаяся под давл. 1 *ат* над водой) была получена крекингом $HCOOCH_3$, а в качестве III применяли так называемый «медицинский» III, хранившийся под давл. ~ 84 *ат.* Оба газа очищали пропусканием их через пустые ловушки, ловушки с насадкой из силикагеля (улавливание масел), горячие трубы с насадкой из восстановленной Cu (улавливание O_2) и ловушки с твердым NaOH (улавливание CO_2 и воды). Очищ. **IV** содержала > 99% **IV** и следы O_2, H_2 и N_2. Примесь O_2 в кол-ве 0,001% не оказывала заметного влияния на скорость р-ций образования **II** и **V**; 0,02—0,05% O_2 значительно подавляли эти р-ции. H_2 (примесь в III) реагировал с III с образованием C_2H_6 и с III и IV с образованием $C_2H_5COC_2H_5$. С продажным III потери его, вследствие побочных р-ций, достигают 2—6%. Синтез V может быть осуществлен с применением Ni-пропионата вместо **I.** В качестве конструкционного материала Cu и нержавеющая сталь оказались малостойкими в условиях т-ры р-ций. Применялась аппаратура, покрытая Ag.

Я. Кантор

68300. **Винилацетат. Шервуд** (Vinyl acetate: petroleum-derived growth chemical. Sherwood Peter W.), World Petrol., 1957, 28, № 9, 52, 55—58 (англ.)

Рассмотрены вопросы организации и состояния промышленного произ-ва винилацетата (I) в США и получения сырья на базе продуктов переработки нефти, эксплуатируемые и потенциальные методы произ-ва I и технологич. схемы области сбыта и применения I.

О. Черпцов

68301. **Получение толуола из отходов при производстве сахарина. Шэнь Мэй-ин,** Хуасюэ шицзе, 1955, № 12, 579 (кит.)

Описано получение $C_6H_5CH_3$ из отходов на четырех шанхайских з-дах, производящих сахарин. n-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (I) в смеси с H_2SO_4, также являющейся одним из отходов произ-ва, подвергают гидролизу нагреванием смеси в течение 3 час. Р-ция идет по ур-нию: $I + H_2O \rightarrow n\text{-}H_3CC_6H_4SO_3H + HCl$. Полученную смесь нагревают острым паром до 120—140°, при этом она гидролизуется по схеме $n\text{-}CH_3C_6H_4SO_3H + H_2O \rightarrow C_6H_5CH_3 + H_2SO_4$. Из 3 *кг* I можно получить 1 *кг* $C_6H_5CH_3$.

К. Черножуков

68302. ***n*-Цимол и его использование. Сакуяма, Ивао,** Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 8, 47—51 (японск.)

Обзор методов получения *n*-цимола и его применения для произ-ва терефталевой к-ты и гомологов стирола. Библ. 48 назв.

Ю. Ермаков

68303. **Влияние образования кокса на крекинг кумола. Планк, Нейс** (Coke formation and its relationship to cumene cracking. Plank C. J., Nace D. M.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47,** № 11, 2374—2379 (англ.)

Опыты крекирования (дезалкилирования) кумола (I) на алюмокремниевом катализаторе (K) показывают, что кокс сам по себе не оказывает влияния на активность K. Крекинг I, очищ. от примесей, идет с очень небольшим коксообразованием. Присутствие в I примесей (гидроперекись кумола, или продукты ее разложения, стирол или метилстирол) приводит к увеличению коксообразования и снижению скорости крекинга. Ингибитором крекинга является не сам кокс, а примеси, образующие его. Предлагается математич. выражение механизма ингибирования крекинга. Установлено, что ингибирующее действие стирола и гидроперекиси кумола аналогично ингибирующему действию соединений, содержащих N, адсорбирующихся на активной поверхности K. Активность K восстанавливают продуванием через нагретый K азота или водяного пара.

Е. Мильвицкая

68304. **Окисление органических соединений. Сообщение 14. Промежуточные стадии неполного окисления бензола в паровой фазе на ванадате олова. Рафиков С. Р., Суворов Б. В., Соломин А. В.,** Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1957, вып. 1, 58—66 (рез. каз.)

Изучено окисление C_6H_6 (I) в паровой фазе на катализаторе $Sn(VO_3)_4$. Для выявления промежуточных стадий р-ции, наряду с анализом реакционной смеси, были также окислены все выделенные и вероятные промежуточные продукты неполного окисления I. Р-цию проводили на установке парофазного окисления с реакционной трубкой из нержавеющей стали. Среднее время контакта 0,3—0,4 сек. Объемная скорость 10 000—12 000, т-ра р-ции 265—465°. Окислитель — увлажненный воздух (350 *г* воды на 1 $м^3$ воздуха). Исследованием доказано, что продуктами неполного окисления I являются гидрохинон (II), хинон (III) и малеиновый ангидрид (IV). Фенол — вероятный промежуточный продукт окисления **I.** В опытах, проведенных при высокой т-ре, обнаружен CO_2. Исследовано поведение промежуточных продуктов окисления **I** (фенол, **II, III** и **IV**) в тех же условиях. Установлено, что фенол и II наименее устойчивы, III

и IV более устойчивы в этих условиях. Доказано, что окисление I является сложным многоступенчатым процессом. Образование CO_2 и воды из **IV** — завершающая стадия всего процесса. Экспериментально подтверждена общность промежуточных стадий окислительных превращений I над $Sn(VO_3)_4$ и над V_2O_5. Приведен ряд таблиц. Сообщение 10 см. РЖХим, 1958, 5866.

В. Рабинович

68305. **Определение степени чистоты технического хлорбензола. Кочванский, Леснянский** (Określenie stopnia czystości technicznego chlorobenzenu. Koczwański Roman, Leśniański Wacław), Zesz. nauk. Politechn. śląskiej, 1957, № 12, 7—19 (польск.; рез. русск., англ.)

Технический C_6H_5Cl (I), получаемый действием Cl_2 на C_6H_6, может содержать примеси в виде C_6H_6 и полихлорбензолов (II); их присутствие может мешать применению I как полупродукта. Для получения надежных критериев, нужных для анализа технич. **I**, исследовано влияние примесей C_6H_6 и II на уд. вес, показатель преломления и т-ру воспламенения (ТВ). Синтетич. I получали из анилинового масла, перегнанного над Zn-пылью, путем отбора 86% фракции с т. кип. 180—180,5°/750 *мм*, превращения анилина в I диазотированием и р-цией Зандмейера, перегонкой с паром в присутствии 10%-ной щелочи, сушки над $CaCl_2$, нагревания в течение 60 мин. с порошкообразным CaC_2 и двукратной ректификации в колонне Видмера. Полученный I имел т. кип. 131—131,2°/750 *мм*, d_4^{20} 1,10647, $n^{20}D$ 1,5244 и содержание Cl по Кариусу 31,32%. Чистый C_6H_6 имел d_4^{20} 0,87887 и $n^{20}D$ 1,5015. В качестве II применяли $C_6H_4Cl_2$. Исследованию подвергали смеси I + (0—10%) C_6H_6, I + (1—10%) **II**, **I** + (0,5—5%) C_6H_6 + (0,5—5%) II. Определение ТВ позволяет установить присутствие C_6H_6 даже в смесях, содержащих II, который мало влияет на ТВ **I**, но сильно повышает уд. вес. Определение ТВ позволяет быстро оценить чистоту технич. I при содержании $C_6H_6 > 0{,}25\%$. При одновременном содержании II $\sim$ 1% примеси C_6H_6 могут быть обнаружены, начиная от 0,3%. Предлагается внести в технич. нормы на **I**, кроме пределов уд. веса и определения содержания C_6H_6 и II, также ТВ $\geqslant$ 29°, уменьшая тем самым допустимое содержание примесей C_6H_6 до 0,3% и II до 1,1%. Определение ТВ следует производить в приборе Абеля — Пенского в соответствии с нормами на нефтепродукты. Чистый I при исследованиях имел ТВ 29,8°. Определение показателя преломления не дает достаточных данных для суждения о степени чистоты **I**. Хим. методы не дают упрощения методики исследований по сравнению с физ. методами.

З. Рачинский

68306. **Новое сырье для производства фталевого ангидрида. Вишнёвский** (Nowe surowce do produkcji bezwodnika ftalowego. Wiszniowski K.), Chemik, 1957, 10, № 11, 317—321 (польск.)

Для выработки фталевого ангидрида (**I**) обычно применяют нафталин (II). Мировая продукция I в 1957 г. (без стран народной демократии) составила $\sim$ 340 000 *т*, на что требовалось бы 420 000 *т* **II** при мировой продукции его 432 000 *т*. В связи с недостатком II изыскиваются его заменители. Проведены опыты по получению I из других компонентов каменноугольной смолы, до сих пор для этих целей не применявшихся. Смола содержит $\sim$ 7,5% II. Было изучено окисление ряда продуктов, содержащих 0,6—5,0% **II**, в присутствии катализатора (К) — плавленого V_2O_5 с содержанием 80% зерен 4,5—7,5 *мм* и 20% зерен 7,5—10 *мм*. Из фенантрена (III) получен 72%-ный выход продукта, содержащего 85—90% I и 10—15% малеинового ангидрида (IV), при 450° и притоке 20 *л* воздуха на 1 *г* III. Оптимальное время контакта 1,4—2,6 сек. При окислении антрацена (**V**) получают антрахинон наряду с **I** и **IV**, выход 85—92%. При т-ре > 450° I является главным продуктом. Флуорен дает при окислении 80% I и 10% **IV** при выходе 68%. Из хризена при времени контакта 6,3 сек. получают 89% I и 11% **IV** при выходе 87,6%. Проверена возможность получения I путем окисления фракций, полученных при первом фракционировании смолы. Из фенантренового масла, содержащего 50% **III** и 14% **V**, получают после окисления 46,9 вес.% продуктов, в том числе 32% **I**. В пересчете на III выход продуктов окисления 112%, в том числе 85% **I**, т. е. больше, чем при окислении II. Одновременно из **V** получают антрахинон с выходом 62,7%. Антраценовые масла дают 23—34,4% продуктов (212—290% в пересчете на **III**), в том числе 13,8—22,5% **I**. Нафталиновое масло, содержащее 79,8% **II**, дает при окислении 89,7% ангидридов, в том числе 79% **I**. Производительность К при максим. выходах составляет для **II** 120 *г/л* в 1 час, для **III**, **V** и флуорена 30—35 *г/л* в 1 час, для пирена и хризена 40 *г/л* в 1 час, для фенантренового и антраценового масла 50—55 *г/л* в 1 час. Уменьшение конверсии значительно увеличивает производительность К. Активность К не уменьшается после 300 час. работы. Результаты исследований показывают, что для произ-ва I не требуется выделение чистых соединений из смолы. Приведена технологич. схема парофазного окисления ароматич. углеводородов.

З. Рачинский

68307. **Давление пара смесей анилина с нитробензолом. Дейвис** (Vapour pressures of mixtures of aniline and nitrobenzene. Davis D. S.), Brit. Chem. Engng, 1957, **2**, № 10, 564 (англ.)

Приведена номограмма для определения давления пара смесей $C_6H_5NH_2$ с $C_6H_5NO_2$ при т-рах 50—90°.

О. Чернцов

68308 К. **Технология основного органического синтеза [Учебн. пособие для хим. техникумов]. Юкельсон И. И.** М., Госхимиздат, 1958, 528 стр., илл., 13 р. 30 к.

68309 С. **Резорцин (реактив)** (Rezorcyna). Польск. стандарт 80558, 1955

68310 С. **Азур II (реактив)** (Azur II). Чехосл. стандарт 686935, 1956

68311 П. **Получение 1,1-дигалогенэтиленов и *транс*-1,2-дигалогенэтиленов. Якобовский, Зенневальд** (Verfahren zur Herstellung von 1,1-Dihalogenäthylenen und trans-1,2-Dihalogenäthylenen. Jacobowsky Armin, Sennewald Kurt) [Knapsack-Griesheim A.-G.]. Пат. ФРГ 1011414, 12.12.57

Ацетилен (I) пропускают через катализаторный р-р (КР), состоящий из НХ-к-ты и водн. р-ра Cu_2X_2, CuX_2 и NH_4X (X — галоид), при 60—120° (85—95°). NH_4X может быть заменен галогенидом калия или другого щел. или щел.-зем. металла. Конц-ию НХ поддерживают 1,1—1,3 моля на 1 *л* КР, а соотношение $Cu^{+1} : Cu^{+2} = 4 : 1—9 : 1$, причем общая конц-ия Cu должна составлять 2,0—4,0 моля на 1 *л* КР. Оптимальное для образования 1,1-дигалогенэтиленов отношение общая конц-ия Cu-солей : конц-ия $NH_4X = 1 : 1$. Время контакта I с КР можно менять в широких пределах. Р-цию можно проводить под давлением ($\leqslant$ 1,5 *ати*). Реакторами могут быть колонны, инжекторы и аппараты с мешалками. Через 1 *л* КР, содержащего 1,9 моля Cu_2Cl_2, 0,3 моля $CuCl_2$, 2,2 моля NH_4Cl и 1,2 моля HCl пропускают непрерывно при 85° 200 *л* I (скорость циркуляции 200 *л/час*), причем степень превращения I в дихлорэтилены составляет 18,8 *л* (10%) в 1 час. Продукты р-ции, конденсирующиеся из циркулирующей

газовой смеси при охлаждении до —20°, отделяют; выход смеси, состоящей из 40% 1,1-дихлорэтилена (II) и 60% *транс*-1,2-дихлорэтилена (III), 80 *г/час* (98%, считая на вошедший в р-цию I). При проведении данного опыта при 110° и давл. 1,5 *ати* (скорость циркуляции I 250 *л* в 1 час) получают 92 *г* в 1 час смеси 42% II и 58% III, что составляет 97% на измененный I. Увеличение объема и конц-ии КР позволяет повысить степень конверсии I до 15,7—30% и выход смеси II и III до 98—124 *г* в 1 час на 1 *л* КР (т-ра 90—95°). Отработанный КР регенерируют добавлением 12—36%-ной HCl или влажного HCl-газа, содержащего 4% Cl_2, с последующей обработкой O_2 или воздухом. Избыточную воду и растворенный I удаляют нагреванием КР при 105°. Аналогично получают смесь, состоящую из 36% 1,1-дибромэтилена, т. кип. 92°, и 64% *транс*-1,2-дибромэтилена, т. кип. 109°. О. Нефедов

68312 П. **Получение 1,1,1-тригалоид-2-хлор-2-метилалканов. Айкенберри, Питерсон** (Preparation of 1,1,1 trihalo-2-chloro-2-methylalkanes. Ikenberry Ernest A., Peterson Joe G.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2764619, 25.09.56

1,1,1-тригалоид-2-хлор-2-метилалканы получают р-цией 1,1,1-тригалоид-2-метилалканолов-2 общей ф-лы $R(CH_3)(CH_3)COH$ (I), где R — алкил, циклоалкил или аралкил, а X—Cl или Br, с $SOCl_2$ (2—3 моля на 1 моль I) в присутствии безводн. $AlCl_3$, $FeCl_3$ или $ZnCl_2$ (0,01—0,1 моля на 1 моль I) в инертном р-рителе или без него при 20—80° (30—50°). К 93,3 *г* гемигидрата II (II — 1,1,1-трихлор-2-метилпропанол-2) при ~ 20° добавляют при перемешивании смесь 108,3 *мл* технич. $SOCl_2$ и 6,67 *г* $AlCl_3$. Реакционную массу перемешивают 24 часа при 30—33°, затем разлагают льдом. Образующийся 1,1,1,2-тетрахлор-2-метилпропан (III) промывают водой и 20%-ным NaOH; т. пл. 177—179°, выход 99,3 *г*. Аналогично в присутствии 8,11 *г* $FeCl_3$ (2 часа, ~ 20°) получают 101,5 *г* III, т. пл. 176—178°, а в присутствии 6,82 *г* $ZnCl_2$ (24 часа, 30—33°) — 67,4 *г* III и 18% исходного II. Из 73 *г* безводн. II, 97,7 *г* $SOCl_2$ и 2,75 *г* $AlCl_3$ (15 мин., 75—80°) получают 66% III, т. пл. 176—180°. К 95,7 *г* 1,1,1-трихлор-2-метилбутанола-2 при ~ 20° добавляют смесь 108,3 *мл* $SOCl_2$ и 3,33 *г* $AlCl_3$. Получают кристаллич. 1,1,1,2-тетрахлор-2-метилбутан. Из смеси 59,5 *г* $SOCl_2$, 1,67 *г* $AlCl_3$ и 77,7 *г* 1,1,1-трибром-2-метилпропанола-2 (72 часа, ~ 20°) получают 1,1,1-трибром-2-хлор-2-метилпропан (84%), т. пл. 225—227° (из петр. эф.). Аналогично могут быть использованы 1,1,1-трихлор-2-метилоктанол-2, 1,1,1-трихлор-2-метил-3-фенилпропанол-2 или 1,1,1-трихлор-2-циклогексилпропанол-2. Исходные I получают р-цией $RCOCH_3$ с $CHCl_3$ или $CHBr_3$ в присутствии щелочей. Б. Дяткин

68313 П. **Диспропорционирование фторгалоидуглеродов. Кафи, Миллер** (Fluorinating halo-fluorocarbons with hydrogen fluoride and aluminum fluoride. Calfee John D., Miller Charles B.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2767227, 16.10.56

Способ диспропорционирования CH_3CF_2Cl (I) на CH_3CF_3 (II) и $CH_2{=}CCl_2$, а также CF_2ClCH_2Cl (IV) на CH_2ClCF_3 и $CHCl{=}CF_2$ состоит в пропускании исходных галоидалканов над AlF_3 (V), имеющим радиус элементарной ячейки кристаллич. решетки (РЯ) ⩽ 200 А, при 270—360° и времени контакта 4—70 сек. 300 ч. гранулированного (8—18 меш.) безводн. $AlCl_3$ прибавляют небольшими порциями к жидкому безводн. HF, помещенному в охлаждаемый сосуд. В процессе р-ции в смесь периодически добавляют новые порции HF. Смесь перемешивают, обрабатывают HF, снова перемешивают и удаляют избыток HF слабым кипячением. Получают 200 ч. безводн. V с размером частиц ~ 10—40 меш. Полученный V активируют нагреванием в токе сухого инертного газа (N_2) при 250—300° в течение 4—6 час. Получают активированный V с РЯ ~ 100 А. 200 ч. активированного V помещают на Ni-сетку (100 меш), укрепленную внутри вертикально расположенной Ni-трубки (длина ~ 7 *см*, диам. ~5 *см*), снабженной газоподводной и газоотводной трубками, внешним электрич. обогревом и термопарой. 1085 ч. газообразного I вводят снизу со скоростью 0,94 ч. на 1 ч. V в 1 час при 300°. Время контакта 17—19 сек. Газообразные продукты р-ции охлаждают до ~ 30°, пропускают через скруббер, орошаемый водой, осушительную систему с $CaCl_2$ и конденсируют в ловушке, охлаждаемой до —78°. Ректификацией получают 540 ч. (93%) II, 285 ч. (86%) III и 53 ч. I. При 350° скорости 1,7 ч. на 1 ч. V в 1 час и времени контакта 11—12 сек. выход II и III 96,5 и 96% соответственно. 107 ч. газообразного IV пропускают в реактор, содержащий 80 *мл* V с РЯ 200 А при 300° в течение 1 ч. 34 м. Время контакта 23—24 сек. Выделяющиеся газы промывают водой и высушивают. Получают (по данным ИК-спектра) CH_2ClF_3, $CHCl{=}CF_2$ и IV. Полученные в-ва применяют в качестве охладителей и промежуточных продуктов. Л. Герман

68314 П. **Стабилизация тетрахлорэтилена. Скитерс, Беккерс** (Stabilized tetrachloroethylene. Skeeters Maxwell J., Beckers Norman L.) [Diamond Alkali Co.]. Пат. США 2775624, 25.12.56

Разложение $Cl_2C{=}CCl_2$ (I), катализируемое нагреванием, действием света, воздуха, влаги или металлов, ингибируется ацетиленовыми спиртами. Технич. I, загрязненный хлорированными низшими алифатич. углеводородами, обрабатывают водн. р-ром неорганич. основания и (или) высококипящим органич. основанием (0,2—2% анилина или морфолина от веса I), продукт фракционируют и добавляют 0,01—1% от веса I, лучше 0,2—0,3%, спирта ф-лы $HC{\equiv}CC(OH)RR'$ (R и R′ — H или низшие алкилы), напр. метил- и этилацетиленилкарбинолы, этилпентинол, пропаргиловый спирт. Неочищ. I моют 5%-ным р-ром NaOH, сушат $CaCl_2$ и фракционируют. К фракции с т. кип. 119—122° добавляют 0,25% 3-метил-1-пентинола-3, 2-метил-3-бутинола-2, 3,5-диметил-1-гексинола-3, 2,5-диметил-3-гексиндиола-2,5 или 3,6-диметил-4-октиндиола-3,6; получают устойчивый I. И. Шалавина

68315 П. **Стабилизация хлорированных углеводородов от воздействия высоких температур. Вальдмюллер** (Verfahren zum Stabilisieren von Chlorkohlenwasserstoffen gegen die Einwirkung erhöhter Temperatur. Waldmüller Alois), [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 965397, 6.06.57

Добавка 0,5—1% N-оксиалкилированных замещ. гетероциклич. соединений ф-лы $CH_2CH_2XCH_2CH_2NH$ (кольцо), где X—CH_2 или O [напр., N-оксиэтилморфолина (I)], стабилизирует хлорированные углеводороды (II) от воздействия высоких т-р. Наряду с стабилизирующим действием требуется, чтобы эти добавки достаточно растворялись в II с длиной цепи 10—50 атомов С. Замещение оксиалкильного остатка у атома N на алкил или введение алкильных групп в кольцо снижает стабилизирующее действие, кроме того алкилированные в кольцо соединения обладают меньшей растворимостью в II. При добавке к хлорированному парафину, содержащему 40% Cl, различных стабилизаторов (1 вес.%) получают следующие результаты (указаны стабилизатор и время нагревания в часах при 100° до начала выделения HCl): пиперидин, 20; оксиэтилпиперидин, 150; морфолин, 45; 2,6-диметилморфолин, 36; N-изопропилморфолин, 170; N-оксиэтил-2,6-диметилморфолин 175; I > 400, во всех этих случаях

после нагревания продукт имел лишь незначительную окраску. При нагревании до 175° наилучшее действие оказывает I. Я. Данюшевский

68316 П. Синтез спиртов. Маттокс (Alcohol synthesis process. Mattox William J.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2731503, 17.01.56

Усовершенствованный процесс произ-ва чистых октиловых спиртов (I) с высокими выходами состоит в том, что смесь олефинов (II), в основном гексена и гептена (III) (также со значительным кол-вом три- и тетразамещ. производных), полученную полимеризацией (в присутствии P_2O_5/кизельгур) пропилена или смеси его с бутиленами (кроме изобутилена), пропускают с синтез-газом (объемное соотношение $H_2 : CO \approx 0,5 : 2$, предпочтительно 1—1,2 : 1) через реактор с Со-катализатором карбонилирования при 149—182°, предпочтительно 171—182°, и давл. 175—245 *ат* с объемной скоростью II 0,4 — 1 $час^{-1}$ и синтез-газа 18—180 $м^3$ на 100 *л* II, в результате чего II (кроме тетразамещ.) образуют энантовые и каприловые альдегиды, которые восстанавливают каталитически, предпочтительно при 205—260° и 175—245 *ат*, в соответствующие спирты. После разделения гептиловые спирты (IV) дегидратируют в III (в основном с этиленовой связью между конечными атомами С) пропусканием их над неподвижным катализатором (Al_2O_3) при 260—427° с объемной скоростью 1—5 и возвращают на стадию карбонилирования. Можно также исходить из смеси, содержащей значительные кол-ва нереакционноспособных тетразамещ. третичных II, а также и менее высокозамещ. II, выделять фракцию с т. кип. 45—102°, превращать эту фракцию в смесь альдегидов, восстанавливать последние в спирты с т. кип. 132—193°, разделять IV и I, дегидратировать фракцию IV в III, свободные от тетразамещ. третичных II с этиленовой связью между конечными атомами С, и превращать эти III в I, которые можно присоединять к основной фракции I. Приведена технологич. схема. Я. Кантор

68317 П. Получение ненасыщенных спиртов. Бидерман, Райхле (Verfahren zur Herstellung von Alkenolen. Biedermann Wolfgang, Raichle Karl) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 964044, 16.05.57

Спирты общей ф-лы $R_2C(OH)C(R)=CR_2$, где R — H или алкил, получают термич. разложением циклич. карбонатов, синтезированных из 1,3-гликолей и диэфиров угольной к-ты, эфиров галоидугольной к-ты или $COCl_2$, в присутствии каталитич. кол-в оснований. 198 ч. $HO(CH_2)_3OH$, 350 ч. $OC(OC_2H_5)_2$ (I) и 0,5 ч. K_2CO_3 нагревают, перемешивая при 100—110°. Одновременно отгоняют через колонку выделившийся C_2H_5OH. После этого поддерживают т-ру 200—210° до прекращения выделения CO_2 и отгоняют 105 ч. (80,2%) $CH_2{=}CHCH_2OH$. Из остатка выделяют 26 ч. непрореагировавшего $HO(CH_2)_3OH$. Из 1090 ч. $H_3CCH(OH)CH_2CH_2OH$ (II), 1430 ч. I и 2 ч. K_2CO_3 аналогично получают 715 ч. смеси, содержащей 40% метилвинилкарбинола (III) и 60% кротилового спирта (IV); смесь разделяют фракционированием. К перемешиваемой смеси 109 ч. II и 100 ч. пиридина постепенно прибавляют при 25° 132 ч. $ClCOOC_2H_5$ и нагревают 2 часа при 100°, C_2H_5OH отгоняют, хлоргидрат пиридина возгоняют в вакууме при ~ 120°, смесь выдерживают при 210° до окончания выделения CO_2 и отгоняют смесь III и IV (73 ч., выход 83,9%). Продуванием 105 вес. ч. $COCl_2$ при 50—60° через р-р 90 вес. ч. II в 100 объемн. ч. диоксана, выдержкой при 90—100°, продуванием воздуха для удаления HCl и последующим нагреванием смеси, к которой прибавляют K_2CO_3 до щел. р-ции, при 210° получают 64 вес. ч. (89%) смеси III с IV. Нагреванием 208 ч. 60%-ного технич. 1,1-диметилолпропана, т. кип. 90—120°/5 *мм* (побочный продукт при конденсации C_3H_7CHO с CH_2O) с 153 ч. I и 2 ч. K_2CO_3 получают 73 ч. $CH_2{=}C(C_2H_5)CH_2OH$. К. Склобовский

68318 П. Получение 2,2-дизамещенных пропандиолов-1,3. Розин (Process for production of 2,2-disubstituted propanediols (1,3). Rosin Jacob) [Montrose Chemical Co.]. Пат. США 2761881, 4.09.56

Бесцветные 2,2-дизамещ. пропандиолы-1,3 получают р-цией 2-алкилальдегида с CH_2O (I) и щелочью в отсутствие р-рителя при т-ре $> 70°$, лучше при т-ре кипения реакционной массы. На 1 моль 2-алкилальдегида берут $\geqslant$ 2 молей I и на 2 моля I $\leqslant$ 1 моля щелочи (лучше NaOH). Р-цию проводят при энергичном перемешивании и максим. быстром прибавлении щелочи; чистые диолы выделяют, не применяя перегонки в вакууме. К кипящей смеси 385 *г* 2-этилгексаналя и 1094 *г* 37%-ного I прибавляют, отводя избыток тепла, в течение 20—30 мин. 480 *г* 50%-ного NaOH (следует избегать местных избытков NaOH), кипятят и перемешивают 15 мин. (до $pH < 8$), отделяют органич. слой, промывают его горячей водой (80—90°), сушат в вакууме (15—20 *мм* рт. ст.) при 125°, для удаления следов 2-этилгексаналя обрабатывают в вакууме водяным паром (5—10% от веса диола), получают 436 *г* (91%) 2-этил-4-бутилпропандиола-1,3, т. заст. 40—41,5°. Аналогично получают 2-метил-2-этил-, 2,2-дипропил- и 2,2-дибутилпропандиолы-1,3. При получении 2,2-диэтилпропандиола-1,3 реакционную массу обрабатывают NaCl, органич. слой промывают р-ром NaCl, выход 90,3%, т. пл. 58,6°. Г. Никишин

68319 П. Реакция ацеталей с окисями алкиленов. Хоглин, Херш (Reaction of acetals and alkylene oxides. Hoaglin Raymond L., Hirsh Donald H.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2778856, 22.01.57

Р-цией ацеталей, напр. $CH_3CH(OC_2H_5)_2$ (I), с окисями алкиленов, напр. $(CH_2)_2O$ (II), в присутствии $AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3, $ZnCl_2$ (0,05—1 ч. на 100 ч. реагентов) при 0—60°, лучше при ~ 40—50°, получают ацетали эфироспиртов, напр. $CH_3CH(OC_2H_5)OC_2H_4OC_2H_5$, если на 1 моль I приходится 1 моль II, и $CH_3CH(OC_2H_4OC_2H_5)_2$, если на 1 моль I приходится 2 моля II. При увеличении кол-ва II в молекулу ацеталя можно ввести > 2 оксиэтиленовых групп, напр. 3, 4 и более. С увеличением молекулы получающегося ацеталя его образование проходит труднее, так как из II параллельно образуются CH_3CHO и диоксан. Лучше получаются ацетали, содержащие $\leqslant 4$ оксиэтиленовых групп в каждой цепи. В указанной р-ции могут быть также использованы ацетали других альдегидов [C_2H_5CHO, C_3H_7CHO, $(C_2H_5)_2 \cdot CHCHO$, $C_5H_{11}CHO$, $CH_3OCH(CH_3)$-CH_2CHO] и других спиртов [CH_3OH, C_3H_7OH, $CH_3CH(OH)CH_3$, $CH_3OC_2H_4OH$, C_4H_9OH, $(C_2H_5)_2CHCH_2CH_2OH$]; лучше использовать ацетали, имеющие $\leqslant 4$ атомов С в альдегидной группе и в каждой из спирт. групп. Ацетали могут быть сконденсированы с окисью пропилена (III), 1,2- и 2,3-окисями бутилена, диокисью бутадиена и их смесями. 88 *г* II пропускают 30 мин. в перемешиваемую при 45° смесь 572 *г* I и 1 *г* 30%-ного р-ра BF_3 в эфире (смесь находится в колбе, снабженной холодильником, охлаждаемым рассолом). Смесь перемешивают 1 час, катализатор нейтрализуют Na_2CO_3. Массу фильтруют и перегоняют. Получают 120 *г* 1-этокси-1-(2-этоксиэтокси)-этана, т. кип. 59—60°/10 *мм*, $d^{20}_{15,6}$ 0,896, $n^{20}D$ 1,4037, выход 37%, и 31 *г* 1,1-ди-(2-этоксиэтокси)-этана, т. кип. 64—65°/1 *мм*, $d^{20}_{15,6}$ 0,942, $n^{20}D$ 1,4179, выход 15%. Аналогично из 573 *г* диметилбутираля и 88 *г* II получают 136 *г* 1-метокси-1-(2-метоксиэтокси)-бутана, т. кип. 65—69°/10 *мм*, $d^{20}_{15,6}$ 0,913, $n^{20}D$ 1,4094, выход 42%. Из 534 *г* 1,1-ди-

(2-метоксиэтокси)-этана и 66 *г* II получают 82 *г* 1-(2-метоксиэтокси) -1- (2-метокси-2-этоксиэтокси)- этана, т. кип. 79—85°/1 *мм*, $d^{20}_{15,6}$ 1,005, $n^{20}D$ 1,4260, выход 25%. Р-цией 413 *г* I и 101,5 *г* III в присутствии 2 *г* 30%-ного р-ра BF_3 в эфире при 50—60° получают 26 *г* смеси 1-этокси-1-(2-метил-2-этоксиэтокси)-этана и 1-этокси-1-(1-метил-2-этоксиэтокси)-этана; смесь имеет т. кип. 50—52°/5 *мм*, $d^{20}_{15,6}$ 0,880, $n^{20}D$ 1,4026, выход 8% на вошедший в р-цию III. И. Шалавина

68320 П. Способ конденсации формальдегида. Мак-Лейн, Хейнз (Process for condensing formaldehyde. MacLean Alexander F., Heinz Walter E.) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2760983, 28.08.56

Низшие углеводы (гликолевый и глицериновый альдегид, диоксиацетон, изомерные эритрозы) получают конденсацией CH_2O (I) путем непрерывной циркуляции водн. р-ра I в присутствии катализатора (гидроокиси Mg, Ca или Ba, Sn-формиат, ZnO, лучше Pb-ацетат или Pb-нитрат) при 80—130° (95—105°) и pH реакционной смеси 5—8 (7—8); время пребывания смеси в реакторе 5—100 мин. (10—50 мин.). Процесс осуществляют при непрерывном добавлении свежего р-ра I (конц-ия 5—20%) и катализатора (мол. отношение Pb к I от 100 : 1 до 900 : 1) с одновременным отбором реакционной смеси, поддерживая желаемую конц-ию I, которая обычно в 2—100 (лучше в 5—20) раз меньше, чем в исходном водн. р-ре I. Продукты р-ции действуют как автокатализаторы. Основную часть реакционной смеси рециркулируют и лишь небольшую часть непрерывно отбирают. Полученные углеводы (в основном низкомолекулярные) гидрируют до спиртов. 5%-ный водн. р-р I, содержащий основной ацетат Pb (мол. отношение I : Pb = 183 : 1), непрерывно подают в реактор с мешалкой, дефлегматором и верхним сливом для поддержания постоянного уровня жидкости в реакторе. Добавлением $(C_2H_5)_3N$ к исходному р-ру I поддерживают pH 5,9. Т-ра в реакторе 100°. При времени пребывания смеси в реакторе 27 мин. конц-ия I в реакционной смеси 1,0%. По выходе из реактора массу охлаждают до 20°, чтобы прекратить р-цию. В этих условиях I подвергается конденсации на 91%. После очистки продукта от непрореагировавшего I и ионов и его гидрирования над скелетным Ni превращение I в этиленгликоль 13,1%, в глицерин 25,1, в эритрит 34,3% и высшие нелетучие в-ва 18,0%. При конц-ии I в загрузке 10%, мол. отношении I : Pb = 732 : 1, pH 7,4 и времени р-ции 50 мин. превращение I в продукты конденсации 85,7%. После гидрирования выход (в %, считая на I): этиленгликоля 15,8, глицерина 46,7, эритрита 21,5, высших нелетучих в-в 9,9. В. Шарф

68321 П. Получение чистых виниловых эфиров разделением смесей, состоящих из виниловых эфиров алифатических или циклоалифатических спиртов с четырьмя и более атомами углерода и самих спиртов. Фербер (Verfahren zur Herstellung von reinen Vinyläthern durch Aufarbeiten der aus Vinyläthern von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen mit 4 und mehr C-Atomen und diesen Alkoholen selbst bestehenden Gemische. Faerber Gerhard) [Deutsche Solvay-Werke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1009177, 14.11.57

Патентуется метод разделения азеотропных смесей (АС) алифатич. или циклоалифатич. спиртов ф-лы ROH (I) с 4 и более атомами C и их виниловых эфиров ф-лы $ROCH{=}CH_2$ (II). Исходную АС нагревают с избытком (до 20% от теоретич. кол-ва) алкоголята низшего спирта, содержащего ⩽ 3 атомов C, растворенного в этом спирте, по отгонке низшего спирта содержащийся в АС I полностью превращается в соответствующий алкоголят, после чего из смеси отгоняют чистый II. К 1587 ч. нагретой до 150° АС, содержащей 90,4% II (R — *н*-C_8H_{17}), прибавляют при перемешивании в течение 1 часа р-р 40 ч. Na в 300 ч. CH_3OH, непрерывно отгоняя CH_3OH. Для удаления остатков CH_3OH остаток нагревают 2 часа при 180°, охлаждают и перегоняют в вакууме. Выход II (R — *н*-C_8H_{17}) 93%, т. кип. 88°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4281, чистота >99%. Из остатка может быть выделен I (R—*н*-C_8H_{17}). Аналогично разделяют АС, содержащие 72,6—90% II, где R — 2-этил-*н*-гексил, т. кип. 67°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4282; 1-метил-*н*-гептил, т. кип. 73—74°/12 *мм*, и циклогексил, т. кип. 45,5°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4533; выход II 88—92%, чистота ⩾98—99%. О. Нефедов

68322 П. Обезвоживание акролеина с помощью глицерина. Эванс, Финч (Drying of acrolein by extractive separation with glycerol. Evans Theodore W., Finch Harry de V.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2767216, 16.10.56

Для удаления воды из акролеина (I), содержащего ее в кол-ве, меньшем или равном содержанию воды в азеотропе I — вода, применяют экстракцию глицерином (II) при 0—50° (20—35°). Процесс может быть периодич., непрерывным или полунепрерывным. Для стабилизации I вводят антиоксиданты (гидрохинон, крезолы, нафтолы). 89 *г* I, содержащего 5,6% воды, 5 мин. перемешивают с 134 *г* II, содержащего 0,19% воды. Смесь оставляют на 30 мин. при 23°, затем разделяют фазы. Получают I, содержащий 0,38% воды; II содержит 3,7% воды. Если указанный процесс проводят при 21° (в скобках указано содержание воды) с 198 *г* I (0,44%) и 199 *г* II (0,19%), то получают I (0,03%) и II (0,62%). И. Шалавина

68323 П. Получение альдегидов. Фишер (Preparation of aldehydes. Fisher Earl Eugene [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2733270 31.01.56

Для получения адипинового альдегида (I) через р-р ⩾5% циклогексена в низкокипящем насыщ. спирте (CH_3OH, C_2H_5OH или *изо*-C_3H_7OH), насыщ. монокарбоновой к-те (CH_3COOH), возможно в присутствии других р-рителей (CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, C_6H_{14}), пропускают O_3 или озонированный кислород при т-ре от —80° до 40° и полученную гидроперекись (II) в том же р-рителе при т-ре от —15 до 15°, предпочтительно при т-ре несколько ниже +15°, восстанавливают: а) H_2 под давл. ⩾ 0,7 *ат* (1,4—21 *ат*) в присутствии катализатора группы Pt, в частности Pd, его окиси или соли, в кол-ве 0,001—10% (0,1—5%) от веса II, б) водородом в момент выделения, предпочтительно получаемым р-цией CH_3COOH с Zn или в) восстановителем, напр. $NaHSO_3$, $SnCl_2$, $TiCl_3$, NH_2OH, KJ. При восстановлении II в среде спирта I выделяют из реакционной среды возможно быстрее и при максимально допустимой низкой т-ре во избежание образования ацеталя. Р-р 32,8 *г* циклогексена в 500 *мл* CH_3OH обрабатывают кислородом, содержащим 3% O_3, в течение 7 час. при —75°, к половине полученного р-ра II добавляют 0,1 *г* Pd/C (5% Pd) и смесь обрабатывают H_2 при давл. 2,45—2,8 *ат*, поддерживая т-ру смеси 0—10°. Перегонкой реакционной смеси выделяют 12,2 *г* (54%) I, т. кип. 49—51°/15 *мм*. 16 *г* полученного, как описано выше, 13%-ного по весу р-ра II в CH_3OH вводят в р-р, полученный смешением р-ра 48 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 100 *г* CH_3OH и 20 *мл* воды с р-ром 61,5 *г* CH_3COONa в 35 *мл* воды. При этом выделяется газ, на 95% состоящий из N_2, и осаждается диоксим I. Я. Кантор

68324 П. Выделение ацетона и метанола из сложных смесей. Годдин, Элиот (Process for separation of acetone and methanol from complex mixtures. Goddin Clifton S., Jr, Eliot Theodore Q.), [Stanolind Oil and Gas Co.]. Пат. США 2751337, 19.06.56

Ацетон (I) и CH_3OH (II) выделяют из водн. смеси,

в которой содержатся C_2H_5CHO (**III**), C_3H_7CHO (**IV**) и CH_3COCH_3 (**V**), ступенчатой фракционной перегонкой с водой. Для выделения I его содержание в кубе колонны (К) должно быть 1—15%, т-ра в кубе 80—100°, а в верхней части К 49—65°; кол-во воды, добавляемой в К, 0,8 от полного кол-ва паров в К. Для выделения II его содержание в кубе должно быть 1—35%, т-ра в кубе 85—105°, а в верху К 60—80°; кол-во воды 0,5. Смесь, содержащую (в %) 14 альдегидов, 80 **I**, 2 **II**, 3 CH_3COOCH_3, 1 воды, вводят на 45-ю тарелку 1-й ректификационной К, имеющей 60 тарелок. Воду добавляют в верхнюю часть К в таком кол-ве, чтобы конц-ия II в кубе была 1,2 вес.%. Т-ра на верху К 76°, а в кубе 101°. В этих условиях почти весь **II** удаляется в куб при помощи добавленной воды, а через верх К уходят I, III, IV и V. Соотношение кол-ва прибавляемой воды к весу загрузки 1,9 : 1. В парах, выходящих из верха 1-й К, содержится (в %) 12 **III** и **IV**, 68 **I**, 2,5 **V**, 17,5 воды и $< 0{,}05$ **II**. Кубовый остаток, содержащий 1,2 вес.% **II**, подают во 2-ю ректификационную К, где получают чистый II, содержащий $< 0{,}03$% альдегидов и кетонов. Дистиллят, содержащий в основном **I**, направляют на 3-ю ректификационную К с отношением добавляемой воды к загрузке 15 : 1. В этой К **I** переходит в куб, а **III**, **IV** и **V** удаляют из верхней части К; т-ра на верху К 53°, а в кубе 96°. В этих условиях конц-ия I в кубе 3,2 вес.%. Этот кубовый остаток направляют на 4-ю ректификационную К, где получают чистый I. Приведена схема процесса.

А. Слинкин

68325 П. **Усовершенствование способа производства метилэтилкетона** (Perfectionnements à la fabrication de la méthyléthylcétone) [Société Industrielle des dérivés de l'acétyléne (S. I. D. A.)]. Франц. пат. 1111081, 22.02.56

При выделении $CH_3COC_2H_5$ (I), полученного каталитич. дегидрированием или окислением $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ (II), продукты р-ции непрерывно фракционируют, выделяя непрореагировавший **II** и высококипящие побочные продукты р-ции, а также **I** и неконденсирующиеся газы. Эти газы промывают охлажд. II, предназначенным для р-ции, под давлением, достаточным для удаления I, увлеченного газами. Промытые газы пропускают через предварительно сконцентрированные высококипящие продукты р-ции. Смесь отделенных газов и паров вводят в основание колонны, предназначенной для отделения инертных газов. Приведены схема процесса и ряд графиков. Е. П.

68326 П. **Получение бутин-1-она-3.** **В о л ь ф** (Verfahren zur Herstellung von Butin-(1)-on-(3). W o l f V i k t o r F e r d i n a n d). Пат. ФРГ 1000805, 19.06.57

Бутин-1-ол-3 (I) окисляют электролитически в кислом одно- или многофазном р-ре, в присутствии 1,25—10%-ной H_2SO_4) (II) при $\sim 20°$ и размешивании анодного р-ра. Окисление I ведут в прямоугольном электролизере, в котором анодное пространство (АП) отделено от катодного диафрагмой из глины. Катод (Cu-пластинка 8×16 *см*) погружают в 15%-ную **II**. Анод (покрытая PbO_2-пленкой Pb-труба длиною 63,5 *см*, расположенная в виде плоской спирали, активная поверхность 1 *дм*²) погружают в анолит. В АП помещают 35 *г* чистого **I** и 500 *г* 7%-ной **II**. Пропусканием воды через анод в АП поддерживают т-ру 8—9°. При размешивании в течение 8 ч. 57 м. пропускают электрич. ток 3 *а* (напряжение 3—4 *в*, 26,83 *а-ч*, т. е. 100% по току). По окончании электролиза анодный р-р фильтруют, высаливают NaCl и экстрагируют эфиром (10 час.). Экстракт высушивают $CaCl_2$, эфир отгоняют. Остаток фракционируют на колонне Видмера. Получают 17,05 *г* бутин-1-она-3, т. кип. 83,5—86°/760 *мм*. Предложенный способ отличается тем, что при окислении вторичной OH-группы не затрагиваются ненасыщ. двойные и тройные связи, поэтому способ может быть использован для выяснения строения жиров. Я. Данюшевский

68327 П. **Получение кислородсодержащих соединений.** **Ф р и д е р и х, Г р у б е ш** (Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen Verbindungen. F r i e d e r i c h H e r b e r t, H r u b e s c h A d o l f) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 965320, 6.06.57

Амины, спирты, простые и сложные эфиры вводят в р-цию с CO (обычно в смеси с $\leqslant 90\%$ H_2) под давл. $\geqslant 50$ *ат* (преимущественно $\geqslant 300$ *ат*, лучше 500—700 *ат*) при 70—250° (170—230°) в присутствии 0,2—15% от исходного в-ва (считая на металл) комплексных катализаторов (К), состоящих из Ni- или Co-солей (лучше галогенидов) и амидов низших жирных к-т, галоидоводородов или их сложных эфиров. Особенно хорошие результаты дает применение в качестве исходных в-в CH_3OH и его простых или сложных эфиров, а в качестве К — бромидов, йодидов или бромидйодидов Ni или Co, а также соответствующих солей карбоновых к-т в смеси, напр., с $CH_3CON(R)_2$ (R — низший алкил), $CH_3CON(CH_2)_3CH_2$ (кольцо) или гексаметиленимидом пропионовой к-ты. Преимуществом применяемых К является их высокая активность и большая стабильность. В результате р-ции из спиртов образуются карбоновые к-ты и их сложные эфиры и ангидриды, из простых эфиров — сложные эфиры и ангидриды к-т, а из сложных эфиров — лишь ангидриды к-т. Присутствие в исходной CO воды приводит к увеличению содержания в продуктах р-ции карбоновых к-т. При использовании CO в смеси со значительными кол-вами H_2 из спиртов могут образовываться также альдегиды (в форме ацеталей). Амины дают амиды карбоновых к-т. Р-р 40 ч. $(CH_3COO)_2Co$, 150 ч. $CH_3CON(CH_3)_2$ (**I**) и 40 ч. C_2H_5Br в 250 ч. CH_3OH с добавкой 25 ч. CH_3COOCH_3 (**II**) обрабатывают CO (возможно в смеси с 10% H_2) под давл. 700 *ат* при 200—205° до полного насыщения (в течение 6—9 час. поглощается 1640 *ат* CO), перегонкой 618 ч. жидких продуктов р-ции получают 490 ч. фракции с т. кип. 105—150°, содержащей 79% CH_3COOH (**III**) и 5,2% **II**. Из остатка выделяют 105 ч. **I**, который смешивают с 50 ч. **I**, 250 ч. CH_3OH и 25 ч. **II** и обрабатывают CO (200—205°, 700 *ат*, 12 час.). Получают 582 ч. жидких продуктов, из которых перегонкой выделяют 354 ч. смеси, состоящей из 92% **III** и 6,4% **II**. Остаток (190 ч.), содержащий К, снова используют в р-ции с CH_3OH, которую проводят аналогично вышеописанному; выход фракции с т. кип. 60—150°/60 *мм* 354 ч. (содержание III 91,6%, II 6,35%). Остаток (200 ч.) снова используют в р-ции с CH_3OH, причем даже после 11-кратного применения К сохраняет свою активность и дает поглощение CO в течение 7—10 час. до 2000 *ат* на каждую загрузку CH_3OH при содержании в продуктах р-ции 94—95% **III** и 3—4% **II**. О. Нефедов

68328 П. **Получение концентрированной муравьиной кислоты из ее солей со щелочными металлами.** **К л а п р о т** (Verfahren zur Herstellung von konzentrierten Ameisensäure aus ihren Alkalisalzen. K l a p p r o t h H e r b e r t) [Rudolph Koepp & Co., Chemische Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 962162, 18.04.57

Водный р-р формиата щел. металла разлагают HCl, H_2SO или $KHSO_4$, экстрагируют р-рителем, который хорошо растворяет HCOOH (**I**), резко отличается от **I** по т-ре кипения и не образует с **I** азеотропа [ацетон, метилэтилкетон (**II**), тетрагидрофуран (**III**), метилтетрагидрофуран], отгоняют р-ритель и концентрируют полученный 60—70%-ный р-р **I** азеотропной отгонкой воды, напр. с *н*-пропилформиатом (**IV**). Разложение действием $KHSO_4$ более предпочтительно, так

как в этом случае, ввиду увеличения конц-ии соли в водн. фазе, увеличивается коэф. распределения I между органич. р-рителем и водн. фазой. С этой же целью к р-рителю можно добавлять жидкости, не смешивающиеся с водой. Напр., 19%-ный р-р HCOONa разлагают при перемешивании и охлаждении конц. H_2SO_4 (14 ч. на 100 ч. р-ра). Полученный р-р (11,4% I, 17,4% Na_2SO_4 и 0,5% HCOONa) непрерывно экстрагируют в 8-ступенчатом экстракторе при 30—35° равным объемом р-рителя (III + *изо*-C_3H_7OCHO, 60 : 40 объемн. ч.). Остающийся водн. р-р снова вводят в формиатный синтез, а экстракт разгоняют на колонке, отбирая р-ритель при 62—63°. К остающемуся в кубе ~60%-ному р-ру I добавляют IV (1 объемн. ч. на 3 объемн. ч. р-ра) и отгоняют азеотроп IV с водой (т. кип. 71—72°), причем воду отделяют, а IV непрерывно возвращают в колонну до т-ры в парах 81°. Перегонкой остатка получают 98,5%-ную I. Приведен ряд аналогичных примеров с применением для экстракции смесей III-C_6H_6, II-C_6H_6, CH_3COCH_3-CH_2Cl_2. Приведены кривые разгонки для смесей HCOOH-III, CH_3COOH-III, I-II и CH_3COOH-II. Б. Дяткин

68329 П. Удаление восстанавливающих примесей из паров неочищенной уксусной кислоты. Ашерль, Виммер (Verfahren zum Entfernen von reduzierend wirkenden Verunreinigungen aus dampfförmiger Roh-Essigsäure. Ascherl Alfons, Wimmer Josef) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 959456, 7.03.57

Для удаления восстанавливающих примесей, напр. CH_3CHO (I), HCOOH и $CH_3CH{=}CHCOOH$, во время перегонки неочищ. CH_3COOH (II), полученной окислением I, пары II в головной части колонны (К) контактируют с окислителями (H_2O_2, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$), растворенными в воде или в II. Предварительно из неочищ. II отгоняют низкокипящие в-ва ($HCOOCH_3$, CH_3COOCH_3, воду, HCOOH, I) и, как только погонится основная фракция II, в головную часть К вводят окислитель. В перегонном кубе (емк. 12 *м*³), соединенном с К, перегоняют 11 000 *кг* II, полученной окислением I. После появления II с т. заст. 15° в головную часть К ежечасно вводят по 100 *л* насыщ. на холоду р-ра $KMnO_4$ в II. Кол-во окислителя соответственно увеличивают или уменьшают в зависимости от содержания восстановителей в II. При непрерывном процессе перегонки II окислитель вводят непрерывно. По этому способу получают весьма чистую II, которую непосредственно используют для медицинских и пищевых целей. Преимущество этого способа заключается в экономии окислителя, в полном устранении коррозии перегонного куба и в частичном устранении корродирующего влияния окислителя на К. Я. Д.

68330 П. Синтез α-хлоризомасляной кислоты. Айкенберри, Кандигер, Уилер (Synthesis of α-chloroisobutyric acid. Ikenberry Ernest A., Kundiger Donald G., Wheeler Donald D.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2777876, 15.01.57

α-Хлоризомасляную к-ту (I) получают р-цией 1,1,1-трихлор-2-метилпропанола-2 (II) с частично гидратированным $AlCl_3$ при 55—110° (70—100°) в присутствии р-рителя [$C_6H_5NO_2$ (III), *о*-$CH_3C_6H_4NO_2$ или нитроксилолы]. Гидратированный $AlCl_3$ получают добавлением 0,5—1,5 молей (лучше ~1 моля) воды к 1 молю безводн. $AlCl_3$ в инертном р-рителе или смешением указанных кол-в воды и $AlCl_3$ непосредственно в реакционной массе, причем вода полностью или частично может быть введена вместе с II. К перемешиваемой суспензии 80,5 *г* безводн. $AlCl_3$ в 100 *мл* III прибавляют 10,84 *г* воды, нагревают до 100° и в течение 45 мин. прибавляют р-р 107 *г* безводн. II в 50 *мл* III. Т-ру 100—110° поддерживают еще 15 мин., затем продукт выливают в смесь льда и конц. HCl. Смесь насыщают NaCl и экстрагируют эфиром. Эфирный р-р извлекают 20%-ным р-ром KOH для отделения K-солей кислых продуктов р-ции от побочных продуктов и III, который регенерируют фракционированием. Щел. р-р охлаждают, подкисляют HCl и экстрагируют эфиром. Экстракт сушат и перегоняют. Получают I, выход 65%, считая на II. С таким же выходом получают I, если к р-ру 93,2 *г* полугидрата II в 150 *мл* III прибавляют при перемешивании 4,5 *г* воды, а затем при т-ре < 50° вносят 66,7 *г* безводн. $AlCl_3$, смесь нагревают 2 часа при ~70° и обрабатывают, как указано выше. И. Шалавина

68331 П. Очистка кислот, содержащих 2—6 атомов углерода. Смит, Мак-Лейн (Purification acids containing 2 to 6 carbon atoms. Smith Eldred T., MacLean Alexander F.) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2770585, 13.11.56

CH_3COOH (I), получаемую, напр., окислением углеводородов и содержащую HCOOH (II), очищают действием $(CH_3CO)_2O$ (III), который с II дает I и CO. Указанный метод применим для очистки от II также и других низших алифатич. к-т, напр. C_2H_5COOH, C_3H_7COOH, C_4H_9COOH и $C_5H_{11}COOH$, с использованием ангидридов соответствующих к-т. Загрязненную I непрерывно вводят в центральную часть дистилляционной колонны, III непрерывно вводят в колонну выше места введения I (III берут в кол-ве 1,2 моля на 1 моль II). В начале процесса в рибойлер (Р) вместе с некоторым кол-вом III помещают катализатор (К), напр. C_5H_5N (IV), $(C_2H_5)_3N$, ацетаты Na, K, Mg, Ca. Если I содержит, кроме II, высококипящие примеси, напр. C_2H_5COOH, C_3H_7COOH, эфиры гликоля, то их периодически или непрерывно удаляют из процесса. Так как при этом удаляется часть К, то добавляют свежую порцию К. Процесс ведут при 50—150° (115—125°) и нормальном давлении. Возможно применение повышенного или пониженного давления. Оптимальные результаты получают, если содержание воды в I ⩽ 1%, лучше ⩽ 0,2%, а содержание II 0,5—10%. При проведении процесса в колонне с перфорированными тарелками, имеющей 3 секции (верхняя секция из 5 тарелок, средняя — из 15 тарелок и нижняя — из 5 тарелок), безводн. I, содержащую 4,5% II, непрерывно вводят в нижнюю часть средней секции и III — в верхнюю часть средней секции; в этой секции поддерживают т-ру ~120°. В начале процесса смесь 95% III и 5% IV загружают в Р, в котором поддерживают т-ру 125—130°. Содержимое Р направляют в поток вводимого в колонну III. Скорости вводимых в-в регулируют так, чтобы 1,2 моля III, содержащего IV (0,0125 моля IV на 1 *л* реакционной смеси), приходилось на 1 моль II, напр., при подаче смеси 208 молей I и 15 молей II в 1 час III вводят со скоростью 15 молей в 1 час; рециклизацию содержимого Р проводят со скоростью 3 моля III, 0,16 моля IV и 2,5 моля I в 1 час. Чистую I (дистиллят) получают со скоростью 230 молей в 1 час. И. Шалавина

68332 П. Процесс димеризации. Карли, Фостер (Dimerization process. Carley David R., Foster Walter E.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2773092, 4.12.56

Р-цией сопряженных C_{4-16}-диенов (напр., бутадиена, пентадиена, изопрена, 2-этил-, 2-*трет*-бутил-, 2-фенил-, 1,4-дифенил- и нафтилбутадиенов, 2-метилоктадиена-1,3, 2-метилоктадиена-2,4, циклопентадиена, стирола и др.) и щел. металлов в дисперсном состоянии с размерами частиц ⩽ 50 μ, лучше < 15 μ, при т-ре < 50° (напр., —80°) получают продукты присоединения щел. металлов к в-вам, являющимся димерами исходных диенов. Жидкий или газообразный диен, разбавленный р-рителем или инертным газом (N_2) в течение ⩾ 0,5 часа, лучше ⩾ 2 час., вводят в

реакционную массу, содержащую щел. металл. Молярное соотношение диена к щел. металлу 0,7—0,95 : 1. Р-цию проводят в присутствии 0,0001—10%, лучше 0,001—1%, считая на щел. металл, диарилкетона [$(C_6H_5)_2CO$ (I), $C_6H_5COC_{10}H_7$, $(C_{10}H_7)_2CO$, $C_6H_5COC_6H_4$-C_6H_5, $(C_6H_5C_6H_4)_2CO$, $C_6H_5C_6H_4COC_{10}H_7$, $C_6H_5COC_6H_4$-$C_6H_4C_6H_5$, $(C_6H_5C_6H_4C_6H_4)_2CO$, флуоренон], добавляемого в реакционную среду до начала введения диена. Диарилкетоны снижают образование полимеров. Активными р-рителями служат моноэфиры [$(CH_3)_2O$ (II), $CH_3OC_2H_5$, *изо*-$C_3H_7OCH_3$, $CH_3OC_3H_7$], полиэфиры [$(CH_3OCH_2)_2$, $CH_3OCH_2CH_2OC_2H_5$, $(C_2H_5OCH_2)_2$, CH_3-$OCH_2CH_2OC_4H_9$, $(C_4H_9OCH_2)_2$, $C_4H_9OCH_2CH_2OC_{12}H_{25}$, диметиловый, диэтиловый, этилбутиловый и бутиллауриловый эфиры диэтиленгликоля, диметиловый и метилэтиловый эфиры триметиленгликоля, триметиловый и метилдиэтиловый эфиры глицерина], циклич. простые эфиры, ацетали, трет. амины в кол-ве 0,1—2 *л* на 1 моль Na; р-рители должны быть весьма чистыми. Щел. металл диспергируют в изооктане, C_7H_{16}, $C_{10}H_{22}$, очищ. керосине, эфирах, ацеталях или аминах с помощью скоростной мешалки и небольших кол-в диспергирующих агентов, напр., олеиновой, дилинолевой к-т, газовой сажи и др., при повышенной т-ре с последующим охлаждением до ~ 20°. Получаемые продукты присоединения щел. металлов к димеризованным диенам вводят в р-цию с CO_2, SO_2, окисями алкенов, $C_6H_5SO_2Cl$, $SOCl_2$, сложными эфирами, ангидридами и нитрилами к-т, альдегидами, кетонами, галогенидами и др. К 140 ч. II (предварительно очищенного перемешиванием с Na и I до синей окраски и отгонкой из смеси) при —50° в атмосфере сухого N_2 прибавляют дисперсию 12,5 ч. Na (размеры частиц ~8 μ) в очищ. керосине и 0,019 ч. I. В течение 3 час. при —30° пропускают 22,2 ч. бутадиена, разбавленного равным объемом N_2. Процесс ведут при сильном перемешивании, которое продолжают еще 45 мин. Добавляют 80 ч. абс. изооктана и выливают на избыток измельченной твердой CO_2. После испарения CO_2 добавляют 100 ч. воды; из органич. слоя выделяют 2,2 ч. полимера. Водн. слой подкисляют и экстрагируют эфиром. Ненасыщ. двуосновную C_{10}-кислоту гидрируют в эфире над окисью Pt при ~ 20°. Получают 33,7 ч. смеси неочищ. к-т, содержащей ~ 30% себациновой, 52% 2-этилсубериновой, 10% 3-этилсубериновой к-т, 2,2′-диэтиладипиновую, валериановую и пеларгоновую к-ты. Если вместо CO_2 на Na-соединение (III) в течение 1 часа при 30° действуют 18 ч. HCHO-газа, то получают смесь декадиендиолов. При пропускании в смесь, содержащую **III**, при —30° в течение 1 часа 25 ч. окиси этилена, разбавленной N_2, получают смесь додекадиендиолов. Р-цией **III** с толуолом, а затем с CO_2 синтезируют фенилуксусную к-ту. При р-ции 12,5 ч. Na в 28 ч. изопрена и дальнейшей обработке CO_2 получают смесь C_{12}-дикарбоновых к-т. Аналогично из смеси метил-1,3-пентадиенов синтезируют C_{14}-дикарбоновые к-ты. Вместо Na можно употреблять K, Li, их смеси или сплавы со щел.-зем. металлами, напр. сплавы Na-K, Na-Ca и др. Процесс может быть периодич. или непрерывным. Получаемые в-ва являются полупродуктами. И. Шалавина

68333 П. **Получение высших карбоновых кислот.** **Штеттер, Кенен** (Verfahren zur Herstellung langkettiger Carbonsäuren. Stetter Hermann, Coenen Marianne) [Henkel & Cie. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1002314, 18.07.57

Указанные к-ты получают присоединением α,β-ненасыщ. карбонильных соединений, сложных эфиров или нитрилов к дигидрорезорцину (I) в присутствии каталитич. кол-в щелочей или органич. оснований, расщеплением полученного продукта присоединения щелочью и восстановлением образовавшейся кетокислоты $N_2H_4 \cdot H_2O$ (II). 22 *г* I и 29 *г* бензальацетона кипятят 10 час. с р-ром 0,2 *г* Na в 60 *мл* абс. C_2H_5OH, спирт отгоняют, остаток извлекают 60 *мл* 3%-ного NaOH, после подкисления и извлечения эфиром получают 1-(1-фенил-3-оксобутил)-циклогександион-2,6 (III) выход 50—70%, т. пл. 127° (из ацетона), 21 *г* III кипятят 30 час. с р-ром 15 *г* NaOH, 20 *мл* II в 120 *мл* диэтиленгликоля (IV) или этиленгликоля, воду и избыток II отгоняют до т-ры в массе 195° и кипятят еще 15 час. при этой т-ре. К охлажд. р-ру добавляют 120 *мл* воды и смесь подкисляют. Масло извлекают эфиром и перегоняют 6-фенилнонанкарбоновую к-ту, т. кип. 182—184°/5 *мм*, выход 75%, считая на III. 0,4 *г* K или третичного амина в 60 *мл* абс. CH_3OH кипятят 12 час., последующей обработкой получают метиловый эфир 2-фенил-2-(циклогександион-2,6-ил)-пропионовой к-ты, т. пл. 143° (из ацетона). 11 *г* полученного в-ва кипятят 30 час. с 8 *г* NaOH и 10 *мл* II в 60 *мл* IV, воду и II отгоняют до т-ры в массе 195°, остаток кипятят 15 час. Подкислением выделяют β-фенилазелаиновую к-ту, т. пл. 99° (из воды), выход 86%. 16,5 *г* маслообразного 1-(2-цианэтил)-циклогександиона-2,6, получаемого с выходом 60,5% кипячением (10 час.), 22 *г* I и 11 *г* акрилонитрила кипятят 30 час. с 20 *г* NaOH, 20 *мл* II и 150 *мл* IV, отгоняют воду и II и кипятят 15 час. при 195°. Получают $HOOC(CH_2)_7COOH$, т. пл. 106°, выход 30%. 21,2 *г* этилового эфира 2-(циклогександион-2,6-ил)-пропионовой к-ты, т. пл. 128° (из ксилола), получаемого с выходом 42% из 11 *г* I и 10 *г* $CH_2{=}CHCOOC_2H_5$ в присутствии 0,5 *г* Na в 30 *мл* абс. C_2H_5OH, расщепляют и восстанавливают кипячением с р-ром 20 *г* NaOH и 12,5 *мл* 85%-ного II в 150 *мл* IV (30 час. при 115° и 15 час. при 195°). Получают $HOOC(CH_2)_7COOH$, выход 69%, т. пл. 106°. К. Склобовский

68334 П. **Получение дикарбоновых или поликарбоновых кислот карбонилированием ненасыщенных карбоновых кислот или их производных.** **Реппе, Кутепов, Детцер** (Verfahren zur Herstellung von Di- oder Polycarbonsäuren durch Carbonylierung von ungesättigten Carbonsäuren oder ihren Derivaten. Reppe Walter, Kutepow Nikolaus von, Detzer Hans) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1006849, 26.09.57

При получении органич. к-т, содержащих ⩾2 COOH-группы, присоединением CO и воды к ненасыщ. к-там с одной или несколькими C=C-связями, к продуктам замещения этих к-т (заместитель — OH, NH_2 или галоид) или к их производным (амиды, галоидангидриды) в присутствии карбонилов металлов и свободных галоидов или галоидсодержащих в-в выход может быть существенно улучшен. С этой целью предложено проводить процесс карбонилирования так, что в нижнюю часть реактора (Р) колонного типа до установления в нем рабочих давления и т-ры вводят CO и ненасыщ. соединение, а в среднюю часть Р — воду. Затем двухфазное содержимое Р нагревают до 200—300° (230—280°), подают CO до давл. 100—400 *ати* (150—300 *ати*) и ведут процесс непрерывно при циркуляции рабочего газа, подавая исходные компоненты по зонам реактора, как указано выше. Для лучшего смешения друг с другом компонентов реакционной системы можно добавлять инертные р-рители (циклогексан, C_6H_6, $C_6H_5CH_3$ или карбоновые к-ты, напр. HCOOH, CH_3COOH или конечные продукты р-ции). Ni в форме $Ni(CO)_4$ или $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ добавляют в кол-ве 0,3—1,0% и J_2 или HJ в кол-ве 0,1—0,5% к общему весу реакционной смеси. В цилиндрич. футерованный нержавеющей сталью Р емк. 3 *л*, снабженный внутренней циркуляционной трубой, трижды продутый N_2, подают CO до 70 *ати*. Затем в течение 3 час. подают насосом в нижнюю часть Р со скоростью 420 *мл/час*

р-р 1,6 ч. $Ni(CO)_4$ в 80 ч. олеиновой к-ты (I) и другим насосом — на половину высоты внутренней циркуляционной трубы реактора по 80 *мл/час* р-р 1 ч. $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ и 0,5 ч. 57,7%-ной HJ в 8 ч. воды. Двухфазное по жидкости содержимое реактора, состоящее из 82% I, 2,5% $Ni(CO)_4$, 1,6% $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, 13,1% воды и 0,8% 57,7%-ной HJ нагревают до 270°, нагнетают CO до 215 *ати* и переводят процесс на непрерывный режим, осуществляя его при циркуляции газа. Выведенную из реактора жидкость, содержащую ~80% изомерных гептадекандикарбоновых к-т (т. кип. 210—215°/0,8 *мм*), 10% непревращенной I, 5% стеариновой и 5% оксистеариновой к-т, фракционируют при 0,2 *мм* рт. ст. А. Артемьев

68335 П. Получение органических соединений путем конденсации с выделением воды (Procédé de préparation des produits organiques obtenus par condensation, avec départ d'eau) [John Elian, Marcel Lepingle]. Франц. пат. 1132637, 13.03.57

Способ получения сложных эфиров, аминов (из спиртов и NH_3), амидов и нитрилов (из к-т и NH_3) отличается применением в качестве водопоглощающих агентов безводн. солей, способных в условиях р-ции быстро и полностью присоединять выделяющуюся воду с образованием гидратированных простых или комплексных солей, мало растворимых в реакционной среде, в частности, применением силикатов, алюминатов, ферритов, сульфатов и хлоридов щел.-зем. металлов, в частности Ca. Очень эффективны солевые смеси, образующие соль Кандло ($Al_2O_3 \cdot 3CaO \cdot 3CaSO_4 \cdot 30H_2O$), в частности смеси, содержащие SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO и SO_4 в кол-ве соответственно 10, 40, 10, 40 и 0% (соль А), 24, 16, 3, 47 и 10% (соль Б) и 23, 7, 2, 67 и 1% (соль В). Гидратированные соли можно регенерировать прокаливанием. Кипячением 1 моля CH_3COOH, 3 молей C_2H_5OH и 40 *г* соли А получают 79 *г* (89%) этилацетата и 2 моля C_2H_5OH, полностью рекуперируемых для повторного использования; аналогично из 1 моля HCOOH, 3 молей *изо*-C_3H_7OH и 40 *г* соли В получают изопропилформиат с выходом 91%; из 0,5 моля $HOOC(CH_2)_4COOH$, 2 молей C_2H_5OH и 40 *г* соли Б получают $C_2H_5OOC(CH_2)_4COOC_2H_5$ с выходом 76%. Барботированием NH_3 через 1 моль нагретого *изо*-C_4H_9OH в присутствии 30 *г* соли А получают *изо*-$C_4H_9NH_2$ с выходом 96,5%; пропусканием струи NH_3 через 1 моль горячей CH_3COOH в присутствии 35 *г* соли Б получают CH_3CONH_2 с выходом 95,5%. Получены $CH_3(CH_2)_{14}COOCH_3$ (82%), $CH_3(CH_2)_{14}CONH_2$ (96%), $C_6H_5NH_2$ (95%), $C_6H_5CONH_2$ (94,8%), CH_3CN (93%), C_6H_5CN (92%), $CH_3(CH_2)_{10}CONH_2$ (92%) и $CH_3(CH_2)_{10}CN$ (87%). Я. Кантор

68336 П. Получение *транс-транс*-муконовой кислоты и ее эфиров. Зауэр, Туш (Verfahren zur Herstellung von trans-trans-Muconsäure und ihren Estern. Sauer Hubert, Tusch Alfred) [Rütgerswerke-A.-G.]. Пат. ФРГ 956502, 17.01.57

Транс-транс-муконовую к-ту (I) и ее эфиры получают с выходом 71—86% дегидрохлорированием эфиров α,α'-дихлорадипиновой к-ты (II — к-та), образующихся при хлорировании эфиров адипиновой к-ты в присутствии 0,5—10% (обычно 1%) BF_3 или его комплексов (~20°, ~ 2 часа). Эфиры II дегидрохлорируют кипячением со щелочью в присутствии низших алифатич. спиртов, действием спирт. р-ра щелочи при т-ре ≤ 30° или каталитически, причем в первом случае образуется I, а в остальных — соответствующие эфиры I. Каталитич. отщепление HCl осуществляют пропусканием р-ра эфира II в $C_6H_5CH_3$ или ксилоле над активированным SiO_2-гелем или другим катализатором при 500—700°. 300 ч. $H_3COOC(CH_2)_4COOCH_3$ ($n^{20}D$ 1,4320) с 3 ч. комплекса BF_3 с CH_3COOH обрабатывают Cl_2 до тех пор, пока привес не составит 125 ч. (~ 2 часа, $n^{20}D$ 1,4810). Метиловый эфир II освобождают в вакууме от растворенных Cl_2 и HCl, вес остатка 420 ч. К перемешиваемой кипящей смеси 500 ч. 50%-ного NaOH и 5000 ч. CH_3OH постепенно прибавляют метиловый эфир II. После охлаждения отфильтровывают NaCl и Na-соль I, растворяют их в воде, отфильтровывают небольшое кол-во диметилового эфира I. Фильтрат подкисляют H_2SO_4. Получают 190 ч. чистой I, т. пл. 296°. Переработкой маточных р-ров выделяют еще немного I. Приведены примеры получения диметилового эфира I, т. пл. 156°, выход 71—84% (теор.). О. Нефедов

68337 П. Парофазное получение цианамида из циановой кислоты. Маккей, Ботрайт (Vapor phase preparation of cyanamide from cyanic acid. Mackay Johnstone S., Boatright Leslie G.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2783131, 26.02.57

H_2NCN получают пропусканием паров HNCO (I) при 450—650° над силикагелем с высокоразвитой поверхностью. Через помещенную в вертикальную электрич. печь кварцевую трубку длиной 50 *см* и внутренним диам. 19 *мм*, в средней части которой находится 75 *г* силикагеля, высушенного при 100° (12 час.), пропускают при 575° пары I, полученной разложением циануровой к-ты. В течение 3 час. реагирует 6 *г* I. Сорбент обрабатывают 500 *мл* воды и выделяют 0,98 *г* H_2NCN в виде водн. р-ра; выход 33%. И. Шалавина

68338 П. Обработка этиленмочевины. Маротта (Process of treating ethylene urea and product. Marotta Ralph) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2751394, 19.06.56

Для предотвращения потемнения этиленмочевины (I), загрязненной в-вами, вызывающими изменение цвета, к расплавленной I при 135—270° добавляют 0,05—5% (лучше 0,08—0,15%) таких алифатич. оксиполикарбоновых к-т, имеющих 4—6 атомов C, 1—2 OH-группы и 2—3 COOH-группы, с растворимостью в расплавленной I ≥ 0,05% [лимонная к-та (II), винная к-та, диаммонийцитрат, кислый натрийтартрат]. К I (т. пл. 130,8°, содержание примесей 1,5 мол.%), полученной р-цией мочевины с небольшим избытком 85%-ного $(H_2NCH_2)_2$ при 235° и удалением летучих в-в при 140°, прибавляют 0,1% (от веса расплава) II, перемешивают 1 мин. для растворения II; плав охлаждают и измельчают или разбавляют водой для получения устойчивого водн. р-ра, содержащего 40—65% I. Ингибиторами изменения цвета I могут также служить тартроновая, яблочная, триоксиглутаровая, слизевая, 2-окси-3-карбоксиглутаровая и другие к-ты и их NH_4-, Na-, K-соли, моно-Na- и моно-K-цитраты. И. Шалавина

68339 П. Стабилизация диметилолмочевины (Stabilisieren von Dimethylolharnstoff. [Sichel-Werke Akt. Ges.]. Пат. ФРГ 956403, 17.01.57

Для стабилизации диметилолмочевины (I) от поликонденсации, к сухой I прибавляют 1—5% нелетучих и нерастворимых в воде масел, жиров или воскообразных в-в (касторовое или рапсовое масло, сало или ворвань, вазелиновое масло, деготь, вазелин или церезин). Стабилизированная I особенно пригодна для добавления (с целью повышения устойчивости к воде) к сухим порошкообразным коллоидам (крахмал и его производные, простые эфиры целлюлозы, растительные или животные клеи, казеин), применяемым для получения клеев, в-в, связывающих краски, и аппретур. Кроме того, к смесям можно добавлять высшие простые эфиры и сложные эфиры органич. или минер. к-т (трикрезилфосфат, диамил- или дибутилфталат, триацетин, бутилстеарат, эфиры адипиновой к-ты, полигликоли или поливиниловый эфир). 97 ч. I смешивают в мельнице, снабженной бегунами, с 3 ч. ворвани до получения однородной смеси, 2 ч. вазелина растворяют в ~30 ч. бензина. Р-р смешивают с 98 ч. I

и из смеси при слабом нагревании в вакууме удаляют бензин. 4 ч. парафина (т. пл. $\sim 50°$), нагретые до $\sim 55°$, смешивают с 96 ч. I. Во время смешивания т-ра должна быть $\geqslant 40°$. Я. Данюшевский

68340 П. **Способ получения продуктов присоединения. Граф** (Verfahren zur Herstellung von Anlagerungsverbindungen. Graf Roderich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1000807, 27.06.57

Р-цией эквимолярных кол-в $O{=}C{=}NSO_2Cl$ (I) с основаниями, содержащими третичный атом N, напр. третичными алифатич. аминами (триметил-, триэтил-, трибензил- или трициклогексиламин) или гетероциклич. соединениями (пиридин, хинолин или их гомологи), в присутствии инертных р-рителей [бзл. (II), толуол, ксилол, циклогексан, эф.] при т-ре $< 20°$ (от -20 до $20°$) и в отсутствие влаги получают продукты присоединения (ПП) общей ф-лы $O{=}C{=}NSO_2NCl \leqslant$. Последние с реакционноспособными в-вами вступают в такие же р-ции, как и I. Однако многие из этих р-ций можно провести в водн. р-ре, особенно при низкой т-ре (напр., в ледяной воде), при этом III с компонентами р-ции вступают в р-цию значительно быстрее, чем с водой. К перемешиваемому, охлаждаемому р-ру 141,5 *г* I в 1000 *г* безводн. II при 10° прибавляют в течение 30 мин. 69 *г* безводн. пиридина (III). Осадок отсасывают без доступа влаги и промывают безводн. II. Получают ~ 210 *г* $C_6H_5N \cdot CO_3NClS$ (IV), т. пл. 52—56°. IV почти не растворим в II, гигроскопичен, при длительном стоянии на воздухе расплывается с выделением CO_2. Применяя вместо II ацетон (V), к р-ру III в V прибавляют при размешивании и охлаждении эквимолекулярное кол-во I и получают IV с несколько меньшим выходом. К перемешиваемому р-ру I в II в течение 10 мин. при 80° и размешивании прибавляют 69 *г* безводн. III, при этом образуется два слоя. Охлаждением более тяжелого слоя получают IV. К р-ру I в II в течение 30 мин. при 10°, размешивании и охлаждении, прибавляют 700 *г* безводн. III, при этом 0,1 ч. III прибавляют медленно, а 0,9 ч. быстро. Выделившийся IV промывают II. Получаемые ПП можно применять в качестве полупродуктов для красителей или вспомогательных в-в для текстильной пром-сти. Я. Данюшевский

68341 П. **Получение полифторированных эфиров оксимов. Ингленд** (Polyfluoro-ethers of oximes and preparation thereof. England David Charles) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2770652, 13.11.56

Эфиры оксимов ф-лы $R'R''C{=}NOCX_2CFHY$ (R' и R'' — Н, одинаковые или различные алкилы, арилы, аралкилы и циклоалкилы, либо 5—7-членная полиметиленовая цепь; X — атом Cl или F; Y — атом F или сполна фторированный алифатич. радикал, предпочтительно содержащий $\leqslant 6$ атомов С, а X с Y могут представлять собой 2-валентную сполна фторированную углеродную цепь) получают р-цией полигалоидолефина ф-лы $CX_2{=}CFY$ (напр., $CF_2{=}CF_2$ (I), $CF_2{=}CFCl$, $CF_3CF{=}CF_2$, $CF_2{=}CCl_2$, $CF_2CF{=}CFCF_2$) со щел. солью альдоксима или (предпочтительно) кетоксима ф-лы $R'R''C = NOM$, где M — Li, Na или, предпочтительно, K, причем оксим содержит 2—18 атомов С и не имеет двойных связей (кроме ароматич. связей), напр., циклогексаноноксим (II). Р-цию проводят при 20—150° и 1,8—3,5 *ат* в течение 10 мин.—30 час. ($\sim$6—8 час.) в присутствии р-рителя [$C_2H_5OC_2H_5$, $C_4H_9OC_4H_9$, $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$, диоксан (III), C_6H_6, *н*-C_6H_{14}, CCl_4, C_6H_5Cl, $(CH_3)_2NCOH$, $(CH_3)_2NC(O)CH_3$]. Продукт р-ции гидролизуют, экстрагируют эфиром и очищают ректификацией. К р-ру 11,3 ч. II в 50 ч. безводн. III прибавляют 1,2 ч. Na и перемешивают при кипении 1 час. Смесь помещают в автоклав и в полученный р-р нагнетают I под давл. $\sim 2{,}8$ *ат* при 80° до полного насыщения. Поглощается ~ 5 ч. I. Образовавшуюся суспензию выливают при перемешивании в разб. H_2SO_4, а затем экстрагируют эфиром. Экстракт высушивают над $CaSO_4$, р-рители отгоняют, а остаток ректифицируют в вакууме. Получают 9,4 ч. (44%) О-(1,1,2,2-тетрафторэтилового) эфира II, т. кип. 77°/10 *мм*; $n^{25}D$ 1,4060. Полученное в-во устойчиво при кипячении с 30%-ным водн. KOH. К р-ру 29,2 ч. ацетоноксима в 100 ч. III прибавляют 15,6 ч. $NaNH_2$. Смесь перемешивают при $\sim 20°$ до полного удаления NH_3. В образовавшуюся суспензию Na-соли оксима под давл. $\sim 2{,}8$ *ат* при 125° нагнетают I до полного насыщения. Дальнейшей обработкой получают 10 ч. (11,5%) $HCF_2CF_2ON{=}C(CH_3)_2$, т. кип. 126—127°, $n^{25}D$ 1,3501. К р-ру 27 ч. ацетофеноноксима в 150 ч. безводн. III прибавляют 4 ч. тонкоизмельченного Na и перемешивают 8 час. Смесь продувают N_2, затем I для полного удаления воздуха, а затем насыщают I до $\sim 2{,}8$ *ат* при 85° при перемешивании до поглощения 18 ч. I (6,5 час.). От полученной смеси отгоняют III, остаток обрабатывают 200 ч. 5%-ной H_2SO_4 и многократно экстрагируют холодным эфиром. Экстракт промывают 5%-ным р-ром NaCl, высушивают над $MgSO_4$ и фильтруют. Ректификацией получают 23 ч. (56%) $HCF_2CF_2ON{=}C(CH_3)(C_6H_5)$, т. кип. 88—89°/6 *мм*. Смесь 16,9 ч. II в 100 ч. III и 2 ч. тщательно измельченного Na кипятят при перемешивании до полного растворения металла. Смесь помещают в автоклав, прибавляют 18 ч. $CF_2{=}CFCl$ и нагревают, перемешивая, 8 час. при 80°. Реакционную смесь разбавляют эфиром и выливают в охлажд. до 10° 5%-ную H_2SO_4. Водн. слой экстрагируют эфиром, объединенные экстракты высушивают над $MgSO_4$, эфир отгоняют, а остаток ректифицируют. Получают 6,4 ч. (30%) трифторхлорэтилового эфира II, т. кип. 72—73°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4355. Аналогично получают 1,1-дихлор-2,2-дифторэтиловый эфир дибензилкетоксима, 1,1,2,2-тетрафтор-2-трифторметилэтиловый эфир дибутилкетоксима, 1,1,2,2-тетрафторэтил-2-перфторпентиловый эфир бензофеноноксима и 2-гидроперфторциклобутиловый эфир бензальдоксима. Патентуемые в-ва применяют в качестве гидравлич. жидкостей, смазок и теплоносителей. Л. Герман

68342 П. **Расщепление вторичных и третичных формамидов щелочами. Алберт, Киблер** (Alkali splitting of secondary and tertiary formamides. Albert Harry E., Kibler Richard W.) [The Firestone Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2773097, 4.12.56

Расщеплением замещ. формамидов гидроокисями щел. металлов в отсутствие воды получают первичные амины по схеме: $RR'(CH_2R'')CNHCHO + MeOH \rightarrow RR'R''CNH_2 + HCOOMe$ (R — углеводородный радикал, R' и R'' — Н, алкилы или циклоалкилы, или же эти радикалы попарно представляют собой 2-валентные углеводородные радикалы, Me — Na или K). 101 *г* перегнанного N-*трет*-бутилформамида и 45,4 *г* NaOH нагревают до 100° при перемешивании, затем добавляют 200 *мл* минер. масла (для облегчения перемешивания) и нагревают при перемешивании 3 часа до 120—130° и затем 0,5 часа до 180°, продукт р-ции отгоняют во время нагревания. Дистиллят содержит 72,8 *г* *трет*-бутиламина, выход 100% (теор.). 44 *мл* жидкой HCN и 58 *г* изобутилена одновременно добавляют к охлажд. до 10° 87%-ной H_2SO_4 (смесь 204 *г* 96%-ной H_2SO_4 и 21 *г* воды), причем во время прибавления поддерживают т-ру 20—25°. HCN добавляют в течение 0,5 часа, а изобутилен 0,75 часа. Затем смесь нагревают до 60—65°, охлаждают до $\sim 20°$, добавляют 150 *мл* воды и нейтрализуют 300 *мл* конц. NH_4OH. Органич. слой, содержащий N-*трет*-бутилформамид,

отделяют и нагревают при перемешивании с 45,4 *г* NaOH 3 часа при 80°, *трет*-бутиламин выделяют перегонкой, т. кип. 46—50°, выход 89,5%. 127,2 *г* безводн. циклогексилформамида и 45 *г* NaOH нагревают 4 часа до 120°. Циклогексиламин выделяют перегонкой, т. кип. 126—134°. 204 *г* 96%-ной H_2SO_4 в течение 1 часа добавляют к охлажд. до 10° смеси 86 *г* 95%-ного циклогексена и 14 *г* воды. К смеси при 35—40° добавляют в течение 1 часа 47 *мл* жидкой HCN. Затем перемешивают при т-ре $\leqslant 40°$ 15 мин., нагревают до 90°, охлаждают до $\sim 20°$ и прибавляют 300 *мл* конц. NH_4OH и 120 *мл* воды при т-ре $\leqslant 50°$. Органич. слой отделяют, водн. извлекают 100 *мл* толуола. Экстракт соединяют с органич. слоем, толуол отгоняют. Полученный циклогексилформамид обрабатывают 44 *г* NaOH и получают циклогексиламин, т. кип. 124—135°, выход 91,5%. Аналогично получают N-ди-*трет*-октиламин, N-1-метилциклопентиламин, N-*втор*-бутиламин и другие первичные амины. Б. Дяткин

68343 П. Производство этиленполиаминов. Дылевский, Дулуд, Уоррен (Production of ethylene polyamines. Dylewski Stanley W., Dulude Harvey G.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2769841, 6.11.56

Способ получения этиленполиаминов из $ClCH_2CH_2Cl$ (**I**) и NH_3, обычно приводящий к преимущественному образованию $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (II) и диэтилентриамину (III), усовершенствован добавлением к реагентам небольших кол-в **III**, что значительно увеличивает выход высших полиэтиленполиаминов. Жидкую смесь 1 моля **I**, 5—15 молей 28—60%-ного водн. NH_3 и 0,05—2 (лучше 0,1—1) молей **III** нагревают $\leqslant 15$ мин., лучше $\leqslant 20$ сек., при 140—250° (180—220°) и давл. > 105 *ат* (126—210 *ат*). Массу нейтрализуют добавлением $\geqslant 2,2$ моля щелочи и фракционируют. Выделяющиеся NH_3 и III используют повторно. Через трубчатый реактор при 150—225° под давл. 140 *ат* пропускают жидкую смесь 1 моля **I**, 5,7 моля 35%-ного NH_3 и 0,495 моля **III**. Время р-ции ~ 11 сек. Из реакционной смеси отгоняют NH_3 и 7% $CH_2{=}CHCl$ (**IV**). Массу подщелачивают 50%-ным NaOH и перегонкой с паром отделяют от остатка. Фракционированием отгона получают 30,6% **II**, 30,5% триэтилентетрамина (**V**) и 31,9% тетраэтиленпентамина (**VI**). При мол. отношении I : NH_3 : III = 1 : 6,4 : 0,115 в указанных выше условиях получают (в %) **II** 47, **III** 10, **V** 19,5, **VI** 19,4, **IV** 3,6. Если р-цию ведут без добавления **III** при отношении I : NH_3 = 1 : 6,5, то получают **II** 51,7, **III** 24,8, **V** 12, **VI** 8,2, **IV** 3,3%. И. Шалавина

68344 П. Получение капролактама. Донарума (Process for the production of caprolactam. Donaruma Lorraine Guy) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2763644, 18.09.56

Капролактам (I) получают обработкой щел. солей нитроциклогексана (II) в водн. среде N_2H_4 или его солями в среде конц. H_2SO_4 или HCl в присутствии нитритов щел. металлов. Процесс ведут при 25—100°, **I** извлекают экстракцией. 23 ч. **II** растворяют в 75 ч. воды, содержащей 10 ч. KOH, в полученный р-р добавляют 14 ч. $NaNO_2$, 7 ч. 95%-ного NH_2NH_2 и смесь вводят в 120 ч. 95%-ной H_2SO_4, поддерживая при этом т-ру 40—50°. После выдержки смеси (1 час при 35—50°) ее нейтрализуют и экстрагируют $CHCl_3$. Выход **I** 44%. Поступая аналогично, но выдерживая смесь при $\sim 20°$, получают I и циклогексаноноксим с общим выходом 69%. Из соответствующих нитросоединений по этому способу могут быть получены лактамы γ-аминомасляной, ζ-аминоэнантовой и η-аминокаприновой к-т, а также замещ. I и валеролактамы. А. Артемьев

68345 П. Производство акрилонитрила. Стедман, Габбетт (Production of acrylonitrile. Steadman Thomas R., Gabbett James F., Jr) [Escambia Chemical Corp.]. Пат. США 2780639, 5.02.57

Акрилонитрил получают, пропуская ацетилен (I), разбавленный CO, H_2, N_2, насыщ. и (или) ненасыщ. углеводородами до конц-ии I $\leqslant 15\%$, в смеси с HCN (II) (мол. соотношение I : II 0,5—1 : 1) над катализатором (обескислороженный активированный уголь, пропитанный 3—15 вес.% гидроокиси, цианида или карбоната щел. металла) при 450—700° (525—625°) со скоростью 100—1000 (300—800) объемов на 1 объем катализатора в 1 час. 150 *г* неактивированного древесного угля нагревают 24 часа при атмосферном давлении при 700° в струе H_2, пока вес угля не достигнет 120 *г*. Обескислороженный носитель обрабатывают водн. р-ром 12 *г* NaOH и высушивают, получая уголь, содержащий 10% NaOH. Пропитанный уголь нагревают ~ 1 час при атмосферном давлении до $\sim 560°$ в струе **II**, пока содержание II в отходящих газах не достигнет $\sim 80\%$. Смесь разб. **I** и **II** пропускают 11 час. с объемной скоростью 550 в течение 11 час. в стальной реактор, содержащий 132 *г* катализатора, при 560—620°. Мол. соотношение **I** : **II** = 0,72 : 1, конц-ия **I** в подаваемой смеси, содержащей **I**, $\sim 7,6\%$. Конверсия, считая на **I**, 83,4%, выход, считая на II, 88,3%. При соотношении **I** : **II** = 1,28 : 1 конверсия, считая на **I**, 59,8%, а выход, считая на **II**, 93,7%. Л. Герман

68346 П. Стабилизация ненасыщенных нитрилов. Кувийон (Stabilization of unsaturated nitriles. Couvillon Louis J.) [Mosanto Chemical Co.]. Пат. США 2758130; 2758131, 7.08.56

Нитрилы общей ф-лы R′R″C=CR‴CN (R′, R″ и R‴ — H или алкилы с 1—8 атомами C), напр. акрилонитрил (I), метакрилонитрил, кротононитрил, α-этил-, β-гексил, α,β-диметил-, α-фурил-, β-бутил-, β-(2-хлорэтил)-, β-этил-, α-нафтил-, α-(2-хлорбутил)- и α-(4-оксифенил)-акрилонитрил, могут быть предохранены от полимеризации при перегонке и хранении путем добавок 8-оксихинолина (II) (пат. 2758130) или NH_4-соли N-нитрозо-β-фенилгидроксиламина («купферон») (III) (пат. 2758131) в кол-ве 0,5—1000 ч. на 1 000 000 ч. нитрила. 10 *г* I при 35° в присутствии 0,1560 *г* $NaHSO_3$ и 0,405 *г* $K_2S_2O_8$ в 150 *мл* воды за 1 час дают 7,3 *г* полимера. Добавление к этой смеси 0,1—0,003 *г* III или 0,1—0,01 *г* II полностью ингибирует полимеризацию. Технич. 85—90%-ный I при 80° в запаянной трубке начинает полимеризоваться через 10 час., а с добавкой 100 ч. II на 1 000 000 ч. I — через 82—95,5 час. Добавка 100 ч. III на 1 000 000 ч. I полностью предотвращает полимеризацию при $\sim 20°$. Б. Дяткин

68347 П. Стабильные смеси, содержащие мономерный 1,1-дицианэтилен. Сакара (Stabilized compositions comprising monomeric 1,1-dicyano ethylene. Sachara Eugene F.) [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2745869, 15.05.56

В-ва общей ф-лы XSO_2Y, где X — галоид, а Y — галоид или OH, напр. $HOSO_2X$ (X — F, Cl, Br или J), SO_2X_2 (X — F, Cl или Br) или SO_2ClF, пригодны для стабилизации $CH_2{=}C(CN)_2$, получаемого пиролизом $CH_3C(O)OC(CN)_2CH_3$ (II) при 400—750° и содержащего примеси, полимеризующие I в низкомолекулярный полимер, выделение которого из смеси и деполимеризация в I экономически не выгодны. Предлагаемые стабилизаторы позволяют долго хранить неочищ. продукт пиролиза и получать из него ценные полимеры или сополимеры без выделения и очистки **I**. Оптимальные кол-ва добавляемых стабилизаторов от 0,01 до 1—2% к весу продукта пиролиза, применимы и 5—10%-ные конц-ии, дальнейшее увеличение конц-ии ведет к падению стабилизирующего действия. Смеси можно готовить как простым прибавлением стабилизатора в сборник, где собирают продукт пиролиза, так

и (предпочтительно) вспрыскиванием стабилизатора в сконденсированный продукт пиролиза при входе в сборник, добавлением его к жидкости, применяемой для быстрой конденсации паров продуктов пиролиза II, или к II перед его разложением. Продукт пиролиза II при 510°, содержащий 40% **I** наряду с CH_3COOH и другими примесями, полимеризуется при 100° за 23 мин.; ниже приведены стабилизатор, его конц-ия (в %) и время полимеризации (в минутах): $HOSO_2Cl$ 0,17, 160; 0,33, 160; 0,50, 150; 1,00, 115; $HOSO_2F$ 0,50, 155; SO_2Cl_2 — 0,10, 0,50 и 1,00 > 60. 198 ч. неочищ. продукта пиролиза (46% I), свободного от воды и известных ионных катализаторов, при перемешивании в течение 2 час. при 70° с 800 ч. винилацетата и 0,4 ч. $(o\text{-}ClC_6H_4COO)_2$ дает желтый сополимер, не пригодный для получения качеств. волокна из-за значительного содержания низкомолекулярного полимера **I**. В тех же условиях, но с добавлением 0,05% $HOSO_2Cl$ получают белый сополимер **I** с винилацетатом, который дает хорошее волокно. Полимеры и сополимеры **I** применяют также для изготовления пленок и формованных изделий. В. Оноприенко

68348 П. **Фторсодержащие непредельные нитрилы.** Андерсон (Fluorinated olefinic nitriles. Anderson John Lynde) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2773089, 4.12.56

Дифторнитрилы ф-лы $CF_2{=}C(R)C_nH_{2n}CN$ ($n = 0$—6, R — углеводородный радикал, не содержащий C=C-связи, с $\leqslant 6$ атомами C) получают пиролизом циклобутанов ф-лы $CF_2CF_2CH_2C(R)C_nH_{2n}CN$ (цикл) при 600—1000° (750—900°) и повышенном, атмосферном или пониженном давлении, предпочтительно $\leqslant 50$ *мм* рт. ст. Исходные циклобутаны получают термич. циклодимеризацией тетрафторэтилена и непредельных нитрилов, напр. акрилонитрила (**I**). Циклодимеризацию и пиролиз можно объединить в одном процессе. Так, $CF_2{=}CF_2$ и **I** при 680—730° дают 19—26% $CF_2{=}CHCN$ (**II**). Реактор — вертикальная трубка из кварца или термостойкого стекла (диам. 25,4, длина 205 *мм*) с кварцевой насадкой, присоединенная к диффузионному вакуум-насосу. Продукты р-ции конденсируют в ловушке, охлаждаемой жидким N_2. Реактор может быть сделан из другого инертного материала, напр. Ni, Pt или нержавеющей стали. 100 ч. 1-циан-1-метил-2,2,3,3-тетрафторциклобутана пиролизуют при 800° и 4 *мм* рт. ст. Продукт р-ции перегоняют с 17,2 ч. ксилола. Получают 10 ч. β,β-дифтор-α-метилакрилонитрила, т. кип. 80—83°, $n^{25,5}D$ 1,3583. 312 ч. 1-циан-2,2,3,3-тетрафторциклобутана при 800° и 4 *мм* рт. ст. дают 94 *г* смеси **I** с **II**, т. кип. $\leqslant 80°$, содержание **II** ~45%. Смесь нагревают 8 час. до 100° с 43 ч. ксилола и 0,5 ч. 1,1-дицианазоциклогексана, причем **I** полимеризуется, а **II** остается неизменным. Получают **II**, т. кип. 67—68°, $n^{25}D$ 1,3465. 47 ч. 1-цианметил-2,2,3,3-тетрафторциклобутана (850°, 1—2 *мм* рт. ст.) дают 5 ч. эквивалентной смеси $CH_2{=}CHCH_2CN$ и 1,1-дифтор-3-цианпропена-1, т. кип. 122—125°. 5 ч. 1-циан-2,2,3,3-тетрафторциклобутана (825°, 10—20 μ) дают $CF_2{=}CH_2$, $CF_2{=}CF_2$, **I** и **II**. Аналогично из соответствующих циклобутанов могут быть получены β,β-дифтор-α-этил-, β,β-дифтор-α-*н*-бутил- и β,β-дифтор-α-фенилакрилонитрил, 1,1-дифтор-2-(β-цианэтил)-этилен, 1,1-дифтор-2-(δ-цианбутил)-этилен, 1,1-дифтор-2-(δ-цианбутил)-бутен-1. Указанные 1,1-дифтор-2-циан-(или цианалкил)-олефины могут применяться как промежуточные в-ва, инсектициды и альгициды. Б. Дяткин

68349 П. **Фторирование пергалоидацетонитрилов.** Ру, Дейвис (Fluorination of perhaloacetonitriles over an improved chromium fluoride catalyst. Ruh Robert P., Davis Ralph A.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2745867, 15.05.56

Фторирование пергалоидацетонитрилов, в частности CCl_3CN (**I**), $CClF_2CN$ (**II**) и CCl_2FCN (**III**), осуществляют пропусканием смеси исходного нитрила с $\geqslant 1$ мол. ($\geqslant 2$ мол. в случае **II**) HF над катализатором (K) при 300—600°, времени контакта 1—20 (1—10) сек. и давлении до ~14 *ат*. Получение K. CrO_3 суспендируют в 50—70%-ной HF в присутствии органич. восстановителя [CH_2O, $C_6H_5CH_3$, $C_6H_4(CH_3)_2$, сахар] в политеновом реакторе. Полученную полужидкую массу высушивают при 90—110° и получают $\alpha\text{-}CrF_3 \cdot 3H_2O$. Последний смешивают с 2 мол.% графита, прессуют в виде цилиндрич. таблеток (высота и диам. ~ 5 *мм*), таблетки помещают в вертикальную Ni-трубку (диам. 20 *мм*), трубку нагревают в течение 30 мин. до 500°, одновременно пропуская ток воздуха со скоростью 0,2—0,3 *л/мин*, нагревают 2 часа, а затем в течение 30 мин. обрабатывают безводн. HF-газом. Полученный K имеет состав CrO_3F_2 и не содержит частиц размером > 100 Å. В другом варианте K получают осаждением $CrF_3 \cdot 3H_2O$ на угле с последующим выжиганием носителя. Газообразную смесь 685 *г* **I** и 436 *г* HF, полученную продуванием HF в жидкий **I**, пропускают при 450° через вертикальную Ni-трубку диам. ~ 20 *мм*, содержащую слой K длиной ~ 55 *см*. Время контакта 1,7 сек. Выделяющиеся газы пропускают в политеновый скруббер, орошаемый ледяной водой. Органич. слой (530 *г*) ректифицируют на низкотемпературной колонке и получают 16 *г* CF_3CN (**IV**), 270 *г* **II**, т. кип. —17°/740 *мм*, т. пл. —148°, d^{25} 1,1808, 197 *г* **III**, т. кип. 32,3°/738 *мм*, т. пл. —110,1°, d^{25} 1,3909, $n^{20}D$ 1,3682, 33 *г* **I** и 8,7 *г* CF_3Cl. Смесь 61 *г* **I** и 76 *г* HF пропускают при 450° над K в течение 260 мин. Время контакта 8,6 сек. Получают 56 *г* смеси, содержащей (в мол.%): 26,4 **IV**, 66,5 **II** и 3,1 **III**. Смесь 12 531 *г* **III** и 5156 *г* HF пропускают при 500° над слоем K (5 × 60 *см*), время контакта 3,1 сек. Получают 84% смеси, содержащей 74,2 мол.% **II** и 9,8 мол.% **III**. Из 144 *г* **II** и 350 *г* HF при 525° в течение 180 мин. получают 42 мол.% **IV**, считая на **II**. Некоторые из полученных нитрилов (**II** и **III**) убивают яйца насекомых. Л. Герман

68350 П. **Способ получения динитрила β-метиленглутаровой кислоты.** Курц, Байер (Verfahren zur Herstellung von β-Methylen-glutarsäuredinitril. Kurtz Peter, Bayer Otto) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 925774, 28.03.55

Способ, состоящий в р-ции HCN с β,γ-ненасыщ. галогенидами в присутствии солей Cu, распространен на соединения, несущие две $ClCH_2$-группы у одного атома C, связанного двойной связью. $CH_2{=}C(CH_2CN)_2$ (**I**) получают из 3-хлор-2-хлорметилпропена-1 (**II**) действием цианидов щел. или щел.-зем. металлов в присутствии Cu-солей в сильнощел. среде. В качестве исходного в-ва применяют технич. смесь **II** с 1,3-дихлор-2-метилпропеном-1, образующуюся при хлорировании металлилхлорида (**III**). При этом получают смесь **I** с γ-хлор-β-метилаллилцианидом (**IV**), легко разделяемую перегонкой с паром. К перемешиваемой смеси 40 ч. Cu_2Cl_2 и ~4 ч. Cu-порошка в 1250 ч. насыщ. р-ра NaCl приливают 84 ч. конц. HCl и при 70° прибавляют по каплям 30%-ный р-р NaCN в таком кол-ве, чтобы со стеклянным электродом, заполненным буферным р-ром (pH 1), возник потенциал 80 *мв*. Затем быстро прибавляют по каплям 1126 ч. смеси дихлоризобутенов, получаемой хлорированием **III** и содержащей главным образом **II**, а также 1,3-дихлор-2-метилпропен-1 и другие продукты хлорирования (т. кип. 84,5—87,5°/150 *мм*; $n^{20}D$ 1,4760). По мере течения р-ции прибавляют дальнейшие кол-ва ~30%-ного р-ра NaCN таким образом, что стеклянный электрод при постоянном измерении длительно показывал 50—80 *мв*. За 5 час. прибавляют по каплям в виде 30%-ного водн. р-ра 836 ч. NaCN. Смесь перегоняют с па-

ром. Из остатка извлекают эфиром 537 ч. **II**, т. кип. 97—104°/1,5 *мм* и $n^{20}D$ 1,4694, т. пл. 49—50° (из C_6H_6). Дистиллят насыщают NaCl и извлекают эфиром. После удаления эфира в предгоне получают исходное в-во, затем 43 ч. фракции с т. кип. 70—78°/13 *мм* (смесь IV). В хвостовом погоне получают 24 ч. **I**. Аналогично из 1171 ч. фракции (выделена перегонкой продукта хлорирования III, т. кип. 81—82,5°/150 *мм*; $n^{20}D$ 1,4743) прибавлением в течение 6 час. при 70—80° 453 ч. NaCN в виде ~30%-ного водн. р-ра получают 574 ч. (49%) неизмененного хлорида, 137 ч. (12,5%) **IV** и 223 ч. (22,5%) **I**. **I** и **IV** могут найти применение как полупродукты для получения $CH_3CH(CH_2CN)_2$.

Л. Антик

68351 П. Производство адиподинитрила. Копелин, Фелдхаусен (Production of adiponitrile. Copelin Harry B., Feldhousen Frederick J., Jr) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2783268, 26.02.57

Адиподинитрил (I) получают, обрабатывая 1,4-дихлорбутан (II) водн. р-рами цианидов щел. металлов в среде **I** при 95—120° (95—105°). Желательно применение катализаторов: $CaCl_2$, четвертичных аммониевых соединений или ионообменных смол. Реакционную смесь составляют (в вес. соотношениях) вода : : цианид : II = 4—5 : 1 : 1. Благодаря присутствию воды в отличие от других известных способов получения **I** процесс идет без образования твердого NaCl. 88 *г* **II**, 680 *г* **I** и стехиометрич. кол-во NaCN (20%-ный водн. р-р) нагревают в автоклаве с мешалкой в течение 30 мин. при 117°. После окончания процесса реакционная жидкость разделяется на водн. и органич. слои; из последнего перегонкой выделяют **I**. Превращение **II** в **I** 24%. При добавке катализатора — 8 *г* гидрата окиси тетраметиламмония или 20 *г* ионообменной смолы IRA-400, превращение **II** в **I** соответственно составляет 27,5 и 34,4%. В условиях, близких к описанным, в присутствии катализаторов за время контакта 80—400 мин. при непрерывном проведении процесса достигают превращения **I** в **II** 28,2—72,8% и выхода 87,1—97,5%.

А. Артемьев

68352 П. Получение акриламида. Уэбб, Карпентер (Method of preparing acrylamide. Webb Richard L., Carpenter Erwin L.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2753375, 3.07.56

Акриламид (I) получают из сульфата акриламида (II), образующегося при действии H_2SO_4 на $CH_2=CHCN$ (III), нейтр-цией **II** действием NH_3 в водн. среде с образованием суспензии $(NH_4)_2SO_4$ (**IV**) в водн. р-ре I. NH_3 берут в кол-ве, необходимом для нейтр-ции II, а II в таком кол-ве, чтобы после нейтр-ции был получен р-р I, насыщ. при т-ре ⩾ 20° (предпочтительно 20—60°), pH поддерживают на уровне 2—7 (3,5—6,5). IV отделяют при 20—60°, охлаждением маточного р-ра получают кристаллич. **I**. К 100 ч. воды при 50° прибавляют в течение 55 мин. 326 ч. неочищ. II, содержащего 124 ч. **I** и 67 ч. NH_3 с такой скоростью, чтобы pH был 3—5. Суспензию центрифугируют, отделяя **IV**. К фильтрату (209 ч.), содержащему 105 ч. I, в течение 2 час. при 45° прибавляют 295 ч. реакционной смеси, полученной при действии H_2SO_4 на III, и 61 ч. NH_3 с такой скоростью, **чтобы** pH среды был 3—5. Смесь центрифугируют при 40°, IV отделяют, фильтрат охлаждают до 20° и снова центрифугируют. Получают 101 ч. кристаллич. **I**, содержащего 0,4% **IV**. Маточный р-р применяют в качестве реакционной среды в начальной стадии процесса. К 100 ч. водн. р-ра, содержащего 53% **I** и 4% **IV**, при 50° в течение 1 часа прибавляют 169 ч. смеси, полученной при р-ции III с H_2SO_4, и 34,8 ч. NH_3 с такой скоростью, чтобы pH был 4,0—6,5. Суспензию центрифугируют при 42—45°, осадок **IV** промывают водой, промывные воды присоединяют к фильтрату, последний разбавляют водой и получают 20%-ный водн. р-р 117 ч. **I**. Продукт используют для получения полимеров и сополимеров, применяемых в качестве клеев, для получения волокон, пластификаторов, покрытий и загустителей.

Л. Герман

68353 П. Получение сполна галоидированных соединений. Миллер (Perhalocarbon compounds and method of preparing them. Miller William T.). Пат. США 2751414, 19.06.56

Процесс аллильного замещения состоит в р-ции ненасыщ. пергалоидуглерода общей ф-лы $CF_2=CXCF_2Y$ (I), где Y — атом галоида, отличного от F, а X — атом F или Cl, с низшим алкиламином или NH_3 в неводн. р-рителе (ацетон, C_6H_6, эфир, пиридин, диоксан) при т-ре от —10 до 150° (0—100°), причем аллильный атом галоида замещается и образуется азотсодержащее пергалоидвинильное соединение согласно ур-ниям: $I + 4NH_3 \rightarrow CF_2=CXCN + 2NH_4F + NH_4Y$; $I + 3RH_2 \rightarrow CF_2=CXCF=NR + RNH_3F + RNH_3Y$ (R — низший алкил); $I + 2R_2NH \rightarrow CF_2=CXCF_2NR_2 + RNH_2Y$. К 83,2 *г* **I** (X — F, Y — Cl) в ~500 *мл* абс. диоксана при охлаждении и перемешивании медленно добавляют 34 *г* сухого NH_3 с такой скоростью, чтобы избежать присутствия в реакционной смеси значительного избытка NH_3, перемешивают еще 1 час, а затем подвергают ректификации. Дальнейшей очисткой фракции 6,5—35° получают $CF_2=CFCN$. Аналогично из **I** (X и Y — атомы Cl), получают $CF_2=CClCN$, т. кип. 62—65°. Если в качестве р-рителя применяют третичный амин, молярное соотношение олефин : NH_3 должно быть: 1 : 1. **I** (X и Y — атомы Cl) (фракция с т. кип. 35—45°, полученная пиролизом $CF_2=CFCl$) медленно прибавляют к $(C_2H_5)_2NH$. Кристаллич. массу обрабатывают водой, к-той или щелочью и получают нерастворимое в конц. HCl масло. Ректификацией выделяют в-во с т. кип. 204—206°, обладающее наркотич. запахом. Азотсодержащие пергалоидвинильные соединения применяют в качестве мономеров или промежуточных продуктов.

Л. Герман

68354 П. Получение этиленсульфохлорида. Парк (Process for preparing ethylene sulfonyl chloride. Park Harold F.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2772307, 27.11.56

Р-цией 1 моля дивинилсульфида (синтезирован действием гидроокиси щел. или щел.-зем. металла или четвертичного аммониевого основания на β,β′-дихлордиэтилдисульфид) с 3—4,5, лучше 4 молями воды, и 4,6, лучше 5 молями Cl_2, при т-ре < 150° (0—40°) в присутствии р-рителя [HCOOH, CH_3COOH, C_2H_5COOH, C_3H_7COOH, $(C_2H_5)_2O$, (*изо*-$C_3H_7)_2O$, $(ClCH_2CH_2)_2O$, диоксан] получают этиленсульфохлорид (I), который во избежание снижения выхода немедленно после смешения реагентов выделяют из реакционной смеси: разбавляют ледяной водой и быстро разделяют слои. В смесь 500 ч. лед. CH_3COOH, 100 ч. дивинилдисульфида и 60 ч. воды пропускают 300 ч. безводн. Cl_2, прибавляют 2000 ч. воды и разделяют слои. Нижний слой содержит 175 ч. I; $n^{25}D$ 1,4630; выход 80%. Если в смесь пропускают 250 ч. Cl_2 вместо 300 ч., то выход **I** 65%; если в р-цию вводят 75 ч. воды при указанном выше соотношении других реагентов, то выход **I** 40%. Полимеры **I** и его сополимеры с другими виниловыми и винилиденовыми мономерами используют для получения поверхностных покрытий, композиций для прессования и др. **I** является промежуточным в-вом для получения этиленсульфокислоты и винилсульфамида.

И. Шалавина

68355 П. Усовершенствование способа получения органогалоидсиланов (Perfectionnement à la préparation des organo-halogénosilanes) [Office National

d'Etudes et de Recherches Aéronautiques]. Франц. пат. 1132611, 13.03.57

Усовершенствование состоит в применении высокоактивного катализатора (К), получаемого осаждением Cu_2S на Si или восстановлением с помощью Si добавленной к нему Cu_2Cl_2 под частичным вакуумом (в частности, в атмосфере N_2 под давл. ~10 *мм* рт. ст.) и при сравнительно невысокой т-ре, благодаря чему образуются небольшие кристаллы, что значительно увеличивает общую поверхность К и его активность. Органогалоидсиланы получают пропусканием соединений ф-лы RX (R — углеводородный радикал, X — галоид) над указанными К. Р-ция начинается при более низкой т-ре, чем с обычными К, и, благодаря отсутствию в К металлич. Cu, не происходит крекинг, когда т-ра р-ции самопроизвольно повышается. При истощении К к нему добавляют Si. 700 *г* Si суспендируют при энергичном перемешивании в 4200 *мл* 6,4%-ного водн. Na_2S (1,12 моля $Na_2S \cdot 9H_2O$) и добавляют по каплям 2240 *мл* 6,25%-ного водн. $CuSO_4$ (0,56 моля $CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Избыток Na_2S обусловливает щелочность среды (pH 9). Осадок отжимают, промывают до pH 7 и высушивают в струе N_2 при 280—300°. Для сообщения массе большей пористости ее смешивают с равным (по весу) кол-вом колец Рашига (КР) (диам. 4 *мм*) из жаростойкого стекла. Массу можно также высушивать в течение 2,5 час. при 200° в токе N_2, свободного от O_2. Ее можно использовать как таковую или предварительно формовать. По другому способу 46.3 *г* Cu_2Cl_2 (или Cu_2Br_2) смешивают со 100 *г* 98%-ного Si-порошка (размер частиц 2,5—45 μ), смесь высушивают при < 280° в струе N_2, и сухую массу восстанавливают в струе чистого N_2 (свободного от O_2) при 280—300° и 12 *мм* рт. ст. в течение ~4 час. (до прекращения выделения $SiCl_4$). Полученный К содержит 30% Cu. Над К, полученным по 1-му способу (200 *г* активной массы + +200 *г* КР), пропускают при 210—220° чистый N_2, насыщ. $CH_2{=}CHCH_2Cl$ при 20°. Отравляющий К крекинг не происходит. Продукты р-ции ректифицируют на колонне Вигре (5 теоретич. тарелок) сначала при атмосферном давлении, потом под вакуумом. За 97 час. работы установки получают 532 *г* продуктов, из них 12% $CH_2{=}CHCH_2Cl$, 5% $C_3H_5SiHCl_2$, 14% $C_3H_5SiCl_3$, 24% $(C_3H_5)_2SiCl_2$ и 31% неперегоняющегося остатка; потери 14%. Приведены также результаты получения (при различной т-ре) аллилхлорсиланов с применением К без КР, метилхлорсиланов пропусканием CH_3Cl над тем же К без КР, над К, приготовленным по 2-му способу, и над истощенным К, обогащенным Si, а также метилбромсиланов пропусканием CH_3Br над К, приготовленным по 2-му способу. Я. Кантор

68356 П. Получение кремнийорганических соединений. Фриц, Каутский (Verfahren zur Herstellung von organischen Siliciumverbindungen. Fritz Gerhard, Kautsky Hans). Пат. ФРГ 964859, 29.05.57

Соединения, свободные от галоидов, содержащие H и по крайней мере одну SiH-связь и (не обязательно) Si — Si-связи, в частности SiH_4 (I), нагревают при 100—600° и давл. ⩽ 1 *ата* с кислородсодержащими в-вами (простыми или сложными эфирами, альдегидами, кетонами или органич. окисями) и получают соединения Si, у которых, по крайней мере, 1 атом H замещен на группу OR (R — органич. остаток). Полученные в-ва окислением содержащихся в них незамещ. атомов H могут быть превращены в соединения, содержащие SiOH-группы или в соединения с SiOSi-цепями, у которых свободные валентности Si заняты OR-группами. Из I и $\overline{CH_2CH_2O}$ (II) (1 час, 450°, давление II 300 *мм* рт. ст., давление I 211 *мм* рт. ст.) получают 12,5% в-ва с т. кип. —50°; 43% $H_3SiOC_2H_5$, т. кип. ⩽ 0°; 25% $H_3SiOC_3H_7$, т. кип. ~20° и 19,5% в-ва с т. кип. 150°. Аналогично из I и $(C_2H_5)_2O$ (III) получают 10% продукта с т. кип. от —50 до —10°; 60% $H_3SiOC_2H_5$ и 30% в-ва с т. кип. ~150° [содержит $(C_2H_5O)_2HSiOSiH(OC_2H_5)_2$]; из I и CH_3COCH_3 (IV) получают 5% в-ва с т. кип. ~0°; 85% $H_3SiOC_3H_7$ и 10% в-ва с т. кип. 150—200°. Из силоксена и II (350°, общее давл. 500 *мм* рт. ст.) получают те же в-ва, что из I и II. Из силоксена и III или IV получают соответственно те же в-ва, что из I и III или I и IV. Я. Данюшевский

68357 П. Получение фторированных эфиров фосфорной кислоты. Конли (Method of making fluorinated phosphate esters. Conly James C.) [Douglas Aircraft Co., Inc.]. Пат. США 2754317, 10.07.56

Фторированные триалкилфосфаты получают р-цией $POCl_3$ с водн. р-рами щел. солей фторированных спиртов общей ф-лы $C_nF_{2n-m}H_mCF_2CRR'OH$, где $m \leqslant 2n + 1$, $n = 0—4$, R и R' — H или алкилы, при т-ре ⩽ 10° (от —5 до 5°). 51,2 *г* свежеперегнаной $POCl_3$ при 5° по каплям при перемешивании прибавляют к р-ру 226 *г* 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанола и 44,4 *г* NaOH в 500 *мл* воды, затем перемешивают при 5° 2 часа и при ~20° 0,5 часа. Эфирный слой отделяют, водн. слой извлекают эфиром. Органич. вытяжки промывают 2%-ным NaOH и водой, сушат и перегоняют. Получают *трис*-2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилфосфат, т. кип. 70°/0,7 *мм*. Употребляемые в этой р-ции фторированные спирты могут быть различных типов, напр. $CF_3(CF_2)_nCH_2OH$ ($n = 0—6$), $CF_3CHOH(CH_2)_nCH_3$ ($n = 1—7$), $CF_3(CF_2)_nCHOH(CH_2)_mCH_3$ ($n = 1—5$, $m = 1—7$), $CF_3C[(CH_2)_nCH_3]_2OH$ ($n = 0—3$). Могут быть применены также алкоксиспирты, напр. $CH_3(CH_2)_nOCH_2(CF_2)_mCH_2OH$ ($n = 1—5$, $m = 2—4$). Фторированные триалкилфосфаты можно применять как пластификаторы для фторированных полимеров, негорючие гидравлич. жидкости и стабильные теплоносители, а также в тех случаях, где могут быть использованы их низкая вязкость при низких т-рах, термостабильность и негорючесть. Б. Дяткин

68358 П. Получение воскообразных фосфорорганических соединений. Ортнер, Рейтер (Verfahren zur Herstellung von wachsartigen organischen Phosphorverbindungen. Orthner Ludwig, Reuter Martin) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1009629, 12.12.57

Низшие алифатич. альдегиды или их полимеры конденсируют в среде низших алифатич. спиртов с амидами фосфорных к-т, в особенности $(NH_2)_3PO$ (I), получаемыми р-цией хлорангидридов или ангидридов фосфорных к-т с NH_3. Конденсацию I с параформальдегидом проводят, напр., кипятя в течение нескольких часов 28 ч. I или 80 ч. технич. смеси 35% I и 65% NH_4Cl с 27 ч. параформальдегида в 120 ч. CH_3OH. После удаления CH_3OH в вакууме получают 55—56 ч. бесцветного воскообразного фосфорорганич. в-ва примерного состава $P_{1,0}N_{2,4}C_{3,1}H_{12,4}O_{4,2}$ с пределами плавления от 35—45 до 50°, легко растворимого в холодной воде с почти нейтр. р-цией. Получаемые в-ва можно применять в качестве полупродуктов для борьбы с вредителями и для пропитки текстиля или древесины с целью защиты от огня. О. Нефедов

68359 П. Производство алкилфосфонилдигалогенидов. Клей, Граунд (Method of producing alkyl phosphonyl dihalides. Clay John P., Ground Proving) [The Board of Higher Education (Hunter College)]. Пат. США 2744132, 1.05.56

В-ва ф-лы $RPOCl_2$, где R — алкил, напр. C_2H_5, *изо*-C_3H_7, *трет*-C_4H_9, получают р-цией RCl с $AlCl_3$ и PCl_3 и частичным гидролизом образующегося комплекса

ф-лы $RCl \cdot PCl_3 \cdot AlCl_3$; в этой р-ции должен соблюдаться порядок смешения реагентов: RCl добавляют к смеси PCl_3 с $AlCl_3$. Во избежание полного гидролиза комплекса с образованием соответствующей к-ты процесс ведут при т-ре от —10 до +7° и мол. отношении вода : комплекс 7—11 : 1. К смеси 13,3 *г* безводн. $AlCl_3$ и 13,7 *г* PCl_3 прибавляют 19,3 *г* C_2H_5Cl (все реагенты до смешения охлаждают до 4°, после смешения т-ра возрастает до 9°) и встряхивают 1 час в закрытом сосуде; максим. повышение т-ры во время р-ции ~35°. Массу оставляют на 24 часа в холодильнике (т-ра ~ 4°), жидкость сливают, получают 18 *г* $C_2H_5Cl \cdot PCl_3 \cdot AlCl_3$, т. пл. ~ 370°, к р-ру которого в 200 *мл* CH_2Cl_2 при перемешивании и т-ре 0°—7° добавляют 25,3 *мл* конц. HCl со скоростью 10 капель в 1 мин. После 2 час. перемешивания смесь фильтруют, из фильтрата удаляют р-ритель. Перегонкой в вакууме получают 7,6 *г* $C_2H_5POCl_2$, т. кип. 174,5°. Аналогично получают *изо*-$C_3H_7POCl_2$ (т. кип. 76°/23 *мм*, выход 38,6%) и *трет*-$C_4H_9POCl_2$ (т. пл. 123°, т-ра сублимации 110°/25 *мм*, выход 44%). Наименее устойчивым к дальнейшему гидролизу является $C_2H_5POCl_2$, наиболее — *трет*-$C_4H_9POCl_2$, который не реагирует даже с горячей водой, но быстро гидролизуется, если употребляют его спирт. р-р. И. Шалавина

68360 П. Изомеризация декалина. Шнейдер, Конн (Isomerization of decalin. Schneider Abraham, Conn William K.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2734093, 7.02.56

Смесь, содержащую 100 ч. декалина (I), 25—1000 ч. изопарафина (изобутан, 2,3-диметилбутан, изогептан, изооктан), 50—600 ч. HF и 5—50 ч. BF_3, нагревают при 125—250° и давл. 7—105 *ат*, причем часть I превращается в изомерные углеводороды с т. кип. 155—185°, содержащие одно или два пятичленных кольца. Процесс может быть применен также к изомеризации 2-метил- и 2,6-диметилдекалина. Присутствие ⩽ 20% ароматич. углеводородов не мешает р-ции, кол-во олефинов в смеси не должно превышать 1—5%, считая на декалин. 100 ч. изобутана, 212 ч. HF, 62 ч. I и 24,1 ч. BF_3 перемешивают при 150—160° 2,75 часа; смесь охлаждают и HF отделяют декантацией. Углеводородный слой (154 ч.) разделяют перегонкой, получают 94 ч. изобутана, 14,4 ч. изодекалинов, т. кип. 155—185°, $n^{20}D$ 1,4506—1,4605. Низшие газообразные углеводороды не образуются. В. Щекин

68361 П. Аддукт терпена с полигалоидметаном. Сондерс (Terpene-polyhalomethane adduct. Saunders Robert H.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2776325, 1.01.57

Р-цией 1 моля циклич. терпена [дипентен (I), терпинолен, α-, β- и γ-терпинен, α- и β-фелландрен, терпинеол, лимонен, *n*-ментен, α-пинен, β-пинен (II), камфен, фенхен и др.] с ⩾ 1 молем $CHCl_3$, $CHBr_3$, CHJ_3, CCl_4, CBr_4, CJ_4, CH_2Cl_2, CH_2Br_2 или $CBrCl_3$ в присутствии органич. перекисей [перекись бензоила (III), перекись ацетила и др.] в кол-ве 0,002—0,1 моля на 1 моль терпена при 70—160° (в случае малоактивных полигалоидметанов т-ра может быть выше) и, если необходимо, под давлением получают соответствующие аддукты. Р-цию проводят в инертном р-рителе (C_6H_{14}, C_6H_6, толуол и др.). Процесс может быть периодич. или непрерывным; в последнем случае получают наибольшие выходы. Смесь 544 ч. II, 2460 ч. CCl_4 и 19,3 ч. III кипятят 18 час. Массу промывают 10%-ным р-ром $NaHSO_3$, 2%-ным NaOH и водой. Отгоняют CCl_4 при т-ре < 80° и давл. 0,5 *мм* рт. ст. Получают неочищ. продукт в виде масла (выход 75%), которое кристаллизуется. Кристаллы отфильтровывают, получают аддукт II с CCl_4, т. пл. 44—45° (из сп.). Аналогично получают аддукт β-терпинеола с CCl_4 (т. кип. 120—145°/0,9 *мм*, выход 55,2%), аддукт α-пинена с CCl_4 (т. кип. 77—150°/0,5 *мм*), аддукт II с $CHBr_3$ (т. кип. 110—130°/1 *мм*), аддукт II с $CHCl_3$, аддукт дипентена с $CHCl_3$ (т. кип. 180°/40 *мм*), аддукт камфена с CCl_4. Р-цией смеси дегидродипентена, дигидротерпинолена и 3-ментена, образующейся при гидрировании и дегидратации α-терпинеола, с CCl_4 получают аддукт, т. кип. 115—130°/0,7 *мм*. Смесь 1228 ч. I и 2770 ч. CCl_4 кипятят 3 дня. Небольшими порциями прибавляют 43,5 ч. III. Массу промывают, отгоняют непрореагировавший I и CCl_4, остаток перегоняют, получают 154 ч. аддукта, т. кип. 90—170°/2,5 *мм*. Непрореагировавшие I и CCl_4 кипятят 14 час. и прибавляют 43,5 ч. III. Массу обрабатывают, как указано выше. Получают 474 ч. аддукта, т. кип. 100—170°/0,5—7 *мм*. К непрореагировавшим I и CCl_4 добавляют 2300 ч. CCl_4 и кипятят 18 час. с 29 ч. III. Массу обрабатывают и получают 432 ч. аддукта, т. кип. 103—155°/0,5—6 *мм*. Отдельные порции неочищ. аддукта объединяют (общий выход 86,5%) и перегоняют. Получают чистый аддукт, т. кип. 100—105°/0,3 *мм*. Аддукты терпенов с полигалоидметанами можно применять как добавки к смазочным маслам, в качестве пластификаторов, промежуточных в-в в синтезе к-т, амидов и аминов. И. Шалавина

68362 П. Получение циклопентадиенилнатрия. Уэйнмейр (Process for preparing cyclopentadienylsodium. Weinmayr Viktor) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2777887, 15.01.57

Циклопентадиенилнатрий (I) получают р-цией циклопентадиена с Na, диспергированным в жидком углеводороде, напр., ксилоле, керосине, минер. масле, при т-ре ⩽ 50°, лучше ~ 20°, в среде симметричного или несимметричного диалкилового эфира, напр. $(C_2H_5)_2O$, $(изо\text{-}C_3H_7)_2O$, $(C_4H_9)_2O$, $CH_3OC_2H_5$, $CH_3OC_3H_7$, $C_2H_5OC_4H_9$. I используют для получения дициклопентадиенилжелеза и дициклопентадиенилникеля. К смеси 100 *мл* абс. эфира и 34 *г* дисперсии Na в ксилоле (содержит 12,5 *г* Na) в течение 1 часа при 25—27° прибавляют 49,5 *г* циклопентадиена. Выпадает I и реакционная масса загустевает. Добавляют 1150 *мл* эфира. После окончания выделения H_2 к смеси при 2—7° в течение 45 мин. прибавляют р-р 61 *г* безводн. $FeCl_3$ в 210 *мл* абс. эфира. Массу перемешивают 2 часа при ~ 20°. Для уничтожения избытка Na добавляют 100 *мл* C_2H_5OH и выливают в р-р 100 *г* NH_4Cl в 1 *л* воды. Эфир отгоняют, осадок фильтруют и экстрагируют C_6H_6. Упариванием р-рителя получают 33 *г* дициклопентадиенилжелеза; выход 72%, считая на Na. И. Шалавина

68363 П. Получение сложных эфиров циклических спиртов. Ито Хисао [Дзайдан ходзин ногути кенкюсйо]. Японск. пат. 8476, 21.11.55

Для ускорения этерификации к реакционной смеси добавляют эфиры органич. к-т с низшими спиртами в примерно эквимолярном кол-ве по отношению к этерифицируемому спирту. К смеси 20 ч. $C_6H_5CH_2OH$, 22 ч. лед. CH_3COOH, 24 ч. C_6H_6 и 0,2 ч. конц. H_2SO_4 добавляют 12 ч. $CH_3COOC_2H_5$ (I), этерификацию проводят 6 час. при 60°. Выход $C_6H_5CH_2OCOCH_3$ 75%, считая на $C_6H_5CH_2OH$. В отсутствие I выход $C_6H_5CH_2OCOCH_3$ составляет 61%. 100 ч. борнеола, 60 ч. лед. CH_3COOH, 5 ч. катионообменной смолы и 60 ч. I нагревают 10 час. при 90°. Выход борнилацетата 78%, считая на борнеол. Ю. Ермаков

68364 П. Непрерывное получение циклогексанола и циклогексанона. Пёлер, Штихнот (Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Cyclohexanol neben Cyclohexanon. Pöhler Günter, Stichnoth Otto) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1008730, 31.10.57

Способ получения циклогексанола (I) и циклогексанона (II) из циклогексиламина (III) или анилина

(IV) пропусканием их вместе с водой в парах над катализаторами (К) гидрирования (для случая с IV в присутствии H_2) обладает тем недостатком, что при повторной обработке реакционной смеси (для повышения превращения амина) К быстро теряет свою активность. С целью увеличения срока службы К предлагается из реакционной смеси перед возвратом ее на повторную обработку выделять дистилляцией I и II или I и непревращенные амины (V), а из остатка отгонять с водяным паром II и V. Последнюю фракцию вместе с содержащей V фракцией 1-й дистилляции в смеси с исходным продуктом возвращают в реактор. Из кубового остатка, полученного в результате отгонки II и V с паром, дистилляцией может быть дополнительно выделен азотсодержащий продукт, который так же можно возвращать на переработку, как описано выше. В качестве исходных в-в, кроме III и IV, используют дициклогексиламин, дифениламин, а также смесь аминов, которые получаются при гидрировании IV. В качестве К применяют металлы V—VIII группы, их окислы или сульфиды. Вместо воды можно применять другие OH-содержащие соединения, напр. низшие алифатич. спирты. Процесс ведут при 150—400° (160—220°) и 2—300 *ати*. Над Ni/пемза при 160° пропускают в паровой фазе 1 ч. смеси первичных и вторичных аминов, полученных гидрированием IV и выделенных V из продуктов р-ции предшествующей операции, с 4 ч. воды. Из реакционной смеси дистилляцией при обычном давлении получают до 70% от ее веса I и 10—15% первичных V. Из остатка, содержащего продукты, кипящие выше 200° (II и V в остатке связаны в азометиновые производные, распадающиеся на II и V при перегонке с паром), при обработке его паром при 100° отгоняется азеотропная смесь воды, II и V. Эту фракцию вместе с содержащей V фракцией 1-й дистилляции возвращают в цикл. Так же может быть возвращена в цикл фракция, содержащая главным образом дициклогексиламин, которую получают в результате дистилляции кубового остатка после перегонки с паром. В описанном способе через 90 дней работы не наблюдается снижения активности К, которая обычно через 3 дня уменьшается на 30—50%, если в цикл возвращают остаток непосредственно после отгонки из реакционной смеси I. А. Артемьев

68365 П. Получение норкамфары. Бюхнер, Мейс (Verfahren zur Herstellung von Norcampher (2-Ketobicyclo-[2,2,1]-heptan) aus Cyclopentadien und Äthylen. Büchner Karl, Meis Josef) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 951867, 8.11.56

Циклопентадиен (I) и C_2H_4 (II) в мол. соотношении 1 : 2 вводят при перемешивании в р-цию по Дильсу-Альдеру при < 190° (160—175°) и < 200 (130—150) *ати*, возможно в присутствии разбавителя ($C_{12}H_{26}$); время р-ции до 3 час. Полученный с выходом 75% (от I) бицикло-[1,2,2]-гептан-2 (III) гидратируют при 1 *ата* и 78° в присутствии 2—4-кратного от веса III кол-ва разб. H_2SO_4 (IV), предпочтительно 15%-ной водн. IV [р-цию прекращают при т-ре флегмы 92° и снижении йодного числа (ЙЧ) с 270 до ~ 10]; полученный с выходом 90—95% от III 2-оксибицикло-[1,2,2]-гептан (V) дегидрируют в 2-кетобицикло-[1,2,2]-гептан (норкамфару) (VI), предпочтительно в газовой фазе при 200—400°, в присутствии катализатора, предпочтительно CuO—Cr_2O_3-алюмосиликата (12% CuO + Cr_2O_3) при максим. т-ре 250° (выход 96—98% VI) или ZnO — Bi_2O_3 — Fe-стружек (100 : 5 : 400) при максим. т-ре 350° (выход VI 90%). V можно также окислять в VI обработкой при 70—100° разб., предпочтительно 25%-ной HNO_3 (VII) (2,5 моля VII на 1 моль V; выход VI при 90—100° ~ 83%). Взамен чистого II можно применять газы, содержащие ~ 40—50% II, получаемые при разделении коксового газа по Линде. В эвакуированный и охлажд. до ~ 0° автоклав (емк. 3,7 *л*) с магнитной мешалкой засасывают 1200 *г* I, после чего вводят 860 *г* II и нагревают при перемешивании до 170°. За 3 часа давление в автоклаве снизилось при 170° на 130 *ати*. После охлаждения, сдувки избыточного II в газометр (~ 96%-ный II) и перегонки жидкости получают 1264 *г* главного погона (т. кип. 95—96°/760 *мм*, ЙЧ 272, мол. в. 95, т. пл. 45°) и 262 *г* остатка. В колбе емк. 4 *л* смешивают 700 *г* III с 2400 *мл* 15%-ной IV и при энергичном перемешивании нагревают до кипения. За 3 часа т-ра кипения реакционной смеси поднимается до 92°, после чего колбу охлаждают, отделяют IV от затвердевшей массы; последнюю промывают горячей водой и получают 784 *г* неочищ. V, имеющего гидроксильное число (ГЧ) 453, ЙЧ 8 (~ 3% III) и кислотное число 0,8. После перегонки в обогреваемой колонке при 760 *мм* рт. ст. получают 3% головного погона (III), 87% основного погона и 6% остатка при 4% потерь. Основной погон имеет т. кип. 170°/760 *мм*, ЙЧ 0, кислотное число 0, эфирное число 0, ГЧ 495, мол. в. 113 и т. пл. 125—126°. Для превращения V в VI применяют электрич. печь из Al-блока длиною 1,1 *м*, с каталитич. зоной длиной 95 *см* (стеклянная трубка диам. 21 *мм*). Соединенная с печью испарительная колба, через которую пропускают 100 *л/час* N_2, содержит 500 *г* V. Колбу нагревают до 110—120°; т-ру каталитич. зоны в Al-блоке поддерживают ~ 250°. За 8 час. из колбы отгоняется 400 *г* V, а в приемнике получают 360 *г* кристаллич. сублимата, т. пл. 48—51°, ЙЧ 5, ГЧ 7, карбонильное число 452. При дробной перегонке сублимата получают 2 вес.% III (головной погон), 5 вес.% V (хвостовой погон), основной погон имеет т. пл. 91—92°, ЙЧ 1, ГЧ 2, карбонильное число 502. Приведены примеры получения III из I, разб. $C_{12}H_{26}$ (выход 65%), получения VI дегидрированием V в присутствии Zn — BiO_2-катализатора и окислением V 25%-ной VII (выход 90,5%). VI можно применять для замены камфары в качестве р-рителя, пластификатора для нитроцеллюлозы, агента сополимеризации синтетич. смол, в частности фенольных. Я. Кантор

68366 П. Усовершенствования способа получения циклогексадиен-1,4-дикарбоновой-1,4 кислоты. Смит (Improvements in and relating to the production of cyclo-hexa-1,4-diene-1,4-dicarboxylic acid. Smith Peter) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 740388, 9.11.55

Циклогексадиен-1,4-дикарбоновую-1,4 к-ту (I) получают дегидратацией циклогександиол-2,5-дикарбоновой-1,4 к-ты (II) или ее сложных эфиров под действием гидроокисей щел. или щел.-зем. металлов или алкоголятов алифатич. спиртов с ⩽ 4 атомами C при 100—150°, предпочтительно в среде воды или алифатич. спиртов, содержащих 1—4 атома C, с последующей нейтр-цией образующейся соли I разб. минер. к-той (напр., HCl). Обычно в качестве дегидратирующего агента используют 1—5 н. NaOH или CH_3ONa в молярном отношении к исходной II от 2 : 1 до 10 : 1; возможно также применение $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ и $Sr(OH)_2$ в молярном отношении к II от 1 : 1 до 10 : 1. Смесь 69 *г* диметилового эфира II, 48 *г* NaOH и 360 *г* воды нагревают в автоклаве 8 час. при 150°, из продуктов р-ции подкислением выделяют 31,8 *г* (63%) I. Смесь 0,05 моля диметилового эфира II и 0,1 моля CH_3ONa в 250 *мл* CH_3OH выдерживают ~ 12 час. при ~ 20°, затем нагревают до 50°, осадок отфильтровывают и подкисляют HCl, выход I 43%. I является полупродуктом при получении терефталевой к-ты из диалкилсукцинатов. О. Нефедов

68367 П. Производство *симм*-гомопиновой кислоты. Стинсон, Лоренс (Production of sym-homopinic acid. Stinson James S., Lawrence Ray V.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2765334, 2.10.56

Действием водн. р-ра моно- или полисульфидов аммония или суспензии кристаллич. S, напр. ромбич., в жидких аминах [морфолин, пиперидин, пиридин, анилин, толуидины, $C_6H_{13}NH_2$, $(C_4H_9)_2NH$, $(C_3H_7)_3N$, цикло- и дициклогексиламин, холин] на пиноновую к-ту (I) (молярное соотношение S, амина и I: 1,5—2,5 : 1,5—2,5 : 1) при т-ре, близкой к т-ре кипения смеси, и давл. ~ 1 *ата* получают продукт, превращаемый омылением небольшим избытком гидроокиси щел. или щел.-зем. металла в нейтр. соль *симм*-гомопиновой к-ты, водн. р-р которой экстрагируют эфиром или углеводородом, водн. слой подкисляют H_2SO_4 или H_3PO_4, кислый р-р экстрагируют эфиром или углеводородом, выделяя *симм*-гомопиновую к-ту (II), которую очищают обработкой активированным углем, кристаллизацией из воды или органич. р-рителей, вакуумной перегонкой или обработкой $KMnO_4$. Для р-ции можно использовать 90%-ную I, получаемую окислением α-пинена O_3 или $KMnO_4$. Смесь 368 *г* 94%-ной I, 128 *г* S и 348 *мл* технич. морфолина кипятят 16 час. Вследствие экзотермич. р-ции т-ра достигает 150°, а затем снижается до 128°. После охлаждения добавляют р-р 285 *г* технич. NaOH в 1 *л* воды и кипятят ~ 16 час. Смесь экстрагируют эфиром, водн. р-р подкисляют H_2SO_4 (1 : 1) до pH 2 и экстрагируют эфиром. Экстракт моют насыщ. р-ром Na_2SO_4, фильтрат сушат Na_2SO_4, эфир упаривают, остаток сушат в вакууме при 60—70°. Получают 384 *г* неочищ. II; выход 82%. При использовании других аминов выход II падает. Эфиры II служат пластификаторами и добавками к смазочным маслам, II является полупродуктом для синтеза органич. в-в. И. Шалавина

68368 П. Производство промежуточных веществ для получения амидов. Донарума (Production of amide intermediates. Donaruma Lorraine Guy) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2763685, 18.09.56

Кетоксимы (I) и особенно циклоалканоноксимы, а также их O-алкиловые эфиры (II), являющиеся промежуточными в-вами для получения амидов (лактамов) получают путем обработки щел. солей вторичных нитросоединений (III) в водн. р-ре третичными оксониевыми солями (IV) общей ф-лы R_3OX, где R — алкил с 1—3 атомами C, X — одновалентный анион (BF_4^-, $AlCl_4^-$ или $FeCl_4^-$). Процесс протекает при 20—100° (50—70°) и стехиометрич. соотношении III и IV. Образуются смеси I и II, которые раздельно или вместе перегруппировывают в соответствующие амиды (лактамы). 26 ч. нитроциклогексана растворяют в 100 ч. воды, содержащей 8 ч. NaOH. К р-ру при 50—60° постепенно добавляют 38 ч. $(C_2H_5)_3OBF_4$, перемешивают смесь 30 мин. при 50—60°, охлаждают, насыщают NaCl и экстрагируют эфиром, высушивают экстракт, отгоняют эфир и перегонкой остатка получают 16,7 ч. циклогексаноноксима и 5,4 ч. его O-этилового эфира. Нитроциклопентан аналогично превращают в смесь циклопентаноноксима и его O-этилового эфира с общим выходом 91% (теор.), а $(CH_3)_2CHNO_2$ дает $CH_3C(=NOH)CH_3$ с выходом 20% (теор.). Другие третичные оксониевые соли, напр. $(CH_3)OBF_4$, $(C_2H_5)OAlCl_4$ и $(C_2H_5)OFeCl_4$ в этих условиях дают худшие результаты. Процесс можно вести непрерывно и использовать первичные нитросоединения. А. Артемьев

68369 П. Получение смеси *м*- и *п*-цимолов изомеризацией цимола. Инос (Preparation of m- and p-cymene mixture by isomerization fo cymene. Enos Herman I., Jr) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2744149, 1.05.56

Смеси *о*-цимола (I), *м*-цимола (II) и *п*-цимола (III), содержащие < 5% I, получают изомеризацией технич. цимола (IV) при 80—150° (85—115°) в присутствии 0,1—2,0 мол.% (0,3—0,8 мол.%) $AlCl_3$ на 1 моль ароматич. соединений в реакционной смеси. Для получения смеси II с III, практически свободной от I, р-цию с 0,1 мол.% $AlCl_3$ проводят при 150°, а с 2 мол.% — при 80°. Существующие методы произ-ва IV позволяют получать его лишь в виде смеси трудно разделимых изомеров. При дальнейшей обработке IV в ряде случаев, напр. при получении крезолов и изофталевой и терефталевой к-т, нежелательно присутствие I. Так, в произ-ве *м*- и *п*-крезолов окислением воздухом смеси I, II и III получают лишь 30%-ное превращение II и III в перекиси, которые выделяют, а непрореагировавшую смесь, обогащенную I, возвращают в р-цию. При 10%-ном содержании I в реакционной смеси выход перекисей резко падает. В этом случае смесь изомеров IV подвергают изомеризации. Так, смесь I с II и III изомеризуют нагреванием с 0,75 мол.% безводн. $AlCl_3$ в течение ~ 60 мин. при 100—126°, получая 19 мол.% толуола, 58 мол.% IV и 22 мол.% диизопропилтолуола, причем IV состоит из 2,9—3,8% I, 65—68% II и 29—32% III. В. Шарф

68370 П. Моноокиси дивинилбензолов. Берк, Инскип (Vinyl-epoxyethyl-benzene. Burk Robert Emmett, Inskeep George Esler) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2768182, 23.10.56

Дивинилбензол (I) обрабатывают надкислотой [HCO_3H, CH_3CO_3H (II), $C_2H_5CO_3H$, $C_6H_5CO_3H$ или *о*-$HOOCC_6H_4CO_3H$] в кол-ве 0,75—1,25 моля надкислоты на 1 моль I при т-ре ≤ 15—20°. Образуется $\overline{OCH_2}CHC_6H_4CH=CH_2$. Можно применять индивидуальные изомеры I или их смеси. К перемешиваемой смеси 790 ч. технич. I (54,7% I, преимущественно *м*-изомер, 33,5% этилвинилбензола, 10,1% насыщ. соединений, 0,122% альдегидов, 0,0075% перекисей и 0,52% нафталина), 1750 ч. C_6H_6 и 1160 ч. $NaHCO_3$ при 10—15° в течение 2 час. прибавляют 815 ч. 40%-ного р-ра II в CH_3COOH (1,25 моля II на 1 моль I), после чего перемешивание при охлаждении продолжают еще 5 час. Добавляют 2000 ч. воды, органич. слой отделяют, фильтруют через сито (300 меш) и промывают 500 ч. 5%-ного р-ра NaOH. Для стабилизации вносят 4 ч. тринитробензола и сушат при охлаждении над Na_2SO_4. После быстрой отгонки C_6H_6 (при 15—25 *мм* рт. ст., т-ра бани ≤ 45°) получают моноокись I, т. кип. 65°/1 *мм*. Выход 102,8 ч. (16,4% на CH_3CO_3H). Моноокиси I могут быть полимеризованы за счет винильной группы, и затем р-цией с к-тами в присутствии кислых или основных агентов превращены в термореактивные смолы. Могут быть получены также полиэфиры на основе моно- и дикарбоновых к-т и спиртов, а также полимеры на основе аминов и тиолов. Б. Дяткин

68371 П. Получение первичных алкилароматических соединений. Шмерлинг (Preparation of primary alkylaromatic compounds. Schmerling Louis) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2759028, 14.08.56

Первичные моноарилалканы с четвертичным атомом C в алкиле получают алкилированием ароматич. соединений 1,1-дигалоидалканами, имеющими четвертичный атом C, в присутствии катализаторов р-ции Фриделя — Крафтса (лучше $AlCl_3$ или $ZrCl_4$). Р-цию желательно проводить в среде р-рителя — избытке ароматич. углеводорода, в алифатич. или алициклич. углеводородах, имеющих третичный атом C. Т-ра

р-ции может быть в пределах от —20 до 150° (для $AlCl_3$ от —20 до 50°). К смеси 8 *г* $AlCl_3$ и 234 *г* C_6H_6 при ~ 3° прибавляют в течение 1,5 час. р-р 85 *г* 1,1-дихлор-3,3-диметилбутана в 90 *г* C_6H_6, перемешивают 1 час, декантируют верхний слой, промывают, сушат и перегоняют. Получают 23 *г* 1-фенил-3,3-диметилбутана (моноацетамидное производное, т. пл. 157°), т. кип. 103°/24 *мм*, выход 26% и 25 *г* 1,1-дифенил-3,3-диметилбутана, т. кип. 124°/1,5 *мм*, выход 19%. Выход 1-фенил-3,3-диметилбутана возрастает до 60% при увеличении кол-ва $AlCl_3$ до 20 *г* и добавлении 150 *г* метилциклопентана. Подобные алкилароматич. соединения могут служить для получения фармацевтич. препаратов, детергентов, смол.

Г. Никишин

68372 П. **Получение полихлорбензолов отщеплением хлористого водорода от полихлорциклогексанов. Блуменкрон, Шлехт** (Verfahren zur Herstellung von Polychlorbenzolen durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Polychlorcyclohexanen. Blumencron Hans-Othman Müller v., Schlecht Helmut) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1009609, 14.11.57

Пары полихлорциклогексана пропускают через дистилляционную колонну (ДК), по крайней мере частично заполненную катализатором, вызывающим отщепление HCl (кусочки угля, пемзы или глины, активированные хлоридами щел.-зем. металлов). Т-ра в ДК автоматически поддерживается в пределах 180—370° (230—300°), в головной части ДК < 195°. Частичное разложение полихлорциклогексанов в кубе ДК может вызываться катализаторами, заполняющими ДК, или же галогенидами металлов, напр. $FeCl_3$, $AlCl_3$, H_2NCONH_2, или же исключительно за счет нагревания. В перегонном кубе нагревают 1000 ч. гексахлорциклогексана (I), свободного от γ-изомера, и 20 ч. $FeCl_3$. Образующиеся пары направляют в ДК, снабженную хорошей теплоизоляцией и заполненную кусочками силикагеля и кольцами Рашига. Пары, выходящие из верхней части ДК, конденсируют, HCl поглощают водой. При т-ре массы 250° происходит сильное выделение HCl. Смесь нагревают до 284° (т-ра головной части ДК 184°). Через 2 часа р-цию заканчивают. Ни в ДК, ни в конденсате кристаллы не образуются. Расщеплению подвергается 707 ч. I, образуется 430 ч. $Cl_3C_6H_3$, свободных от I, в том числе 80% 1,2,4-$Cl_3C_6H_3$, остальные — главным образом 1,2,3-$Cl_3C_6H_3$, выход 37,8% (теор.) и 260 ч. HCl. При работе в ДК, заполненной только кольцами Рашига, через 30 мин. т-ра в головной части достигает 226° и вскоре колонна забивается кристаллами. В случае применения кусочков каменного угля при прочих равных условиях выход $Cl_3C_6H_3$ составляет 602 *г* (96,8%), выход HCl 368 ч. Способ можно осуществлять непрерывно.

Б. Фабричный

68373 П. **Получение триарилгалоэтиленов. Сисидо Кэйити, Нодзаки Хадзимэ, Окано Томокадзу** [Тюгай сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 4227, 5.06.56

45 *г* $C_6H_5OCH_3$, 75 *г* конц. H_2SO_4 и 50 *мл* CH_3COOH постепенно обрабатывают при 20° 18 *г* $C_6H_5CH_2CHO$, перемешивают 4 часа, оставляют на ~16 час., продукт выливают в ледяную воду и экстрагируют C_6H_6; получают 24 *г* $C_6H_5CH_2CH(C_6H_4OCH_3\text{-}n)_2$ (I), т. пл. 96—97° (из CH_3COOH). 6,3 *г* I в 70 *мл* CCl_4 обрабатывают 7,1 *г* $(CH_2CO)_2NBr$ и 50 *мг* $(C_6H_5CO)_2O_2$, кипятят 5 час. при ярком электрич. свете, р-р фильтруют при 0°, фильтрат промывают разб. NaOH и водой, CCl_4 удаляют и получают 7,2 *г* $C_6H_5CBr{=}C(C_6H_4OCH_3\text{-}n)_2$, т. пл. 105—107° (из сп.). Аналогично получают: $C_6H_5CBr{=}C(C_6H_4OC_2H_5\text{-}n)_2$, т. пл. 94—95°; $n\text{-}CH_3OC_6H_4\text{-}CBr{=}C(C_6H_4OCH_3\text{-}n)_2$, т. пл. 121°; $C_6H_5CCl{=}C(C_6H_4\text{-}OC_2H_5\text{-}n)_2$, т. пл. 94—95°; $n\text{-}CH_3OC_6H_4CBr{=}C(C_6H_4\text{-}OCH_3\text{-}n)_2$, т. пл. 121°; $C_6H_5CCl{=}C(C_6H_4OC_2H_5\text{-}n)_2$, т. пл. 86—87°; $n\text{-}CH_3OC_6H_4CCl{=}C(C_6H_4OCH_3\text{-}n)_2$, т. пл. 113—114°.

Э. Тукачинская

68374 П. **Хлорметилирование стирола. Вихтерле, Черный** (Způsob chlormethylace styrenu. Wichterle Oto, Černý Jiří). Чехосл. пат. 83721, 3.01.55

Стирол (I) вводят в р-цию при 30—100° с водн. р-ром CH_2O и HCl в присутствии элементарной S в качестве ингибитора полимеризации. 78 *г* I, 375 *мл* конц. HCl и 75 *г* 30%-ного р-ра CH_2O при интенсивном перемешивании нагревают 5—8 час. при 80°. Реакционную смесь разбавляют равным кол-вом воды, масло отделяют, водн. слой экстрагируют 2 раза по 50 *мл* эфира. Масло объединяют с экстрактом, промывают 10%-ным р-ром соды, водой и высушивают над Na_2SO_4. Перегонкой выделяют 22 *г* хлорметилстирола (II), т. кип. 114—115°/13 *мм*. При добавлении к реакционной смеси 1—10% порошкообразной S выход II 40 *г*. II является сырьем для синтеза полимеров и сополимеров, а также исходным в-вом для синтеза других производных I.

И. Елинек

68375 П. **Антиоксиданты. Парк** (Produits antioxygénes. Parc) [Inst. Français du Pétrole, des Carburants & Lubrifiants]. Франц. пат. 1128968, 14.01.57

Соединения ф-лы 1,2,4,6-$HOC_6H_2R'R''R'''$ (R′ — первичный, вторичный или третичный алкил с 1—5 атомами C, R″ — CH_3 или C_2H_5, R‴ — циклогексил или метилциклогексил), получают: а) р-цией 2,4-диалкилфенола с циклогексеном (I) или метилциклогексеном (II), взятыми в мол. соотношении $^1/_3$—1, при 80—200° в присутствии 1—10% (от веса фенола) катализатора (К) алкилирования (BF_3 или его комплексы, H_2SO_4, H_3PO_4); б) р-цией *n*-моноалкилфенола (*n*-крезол, *n*-этилфенол) с I или II в мол. соотношении 0,2—0,5 в присутствии вышеуказанных кол-в К, с последующей р-цией между полученным *n*-алкилциклогексилфенолом и олефином с 1—2 атомами C в мол. соотношении 1—2 при 30—120° и 1—30 *ат* в присутствии вышеуказанных кол-в К. Через 97,6 *г* 2,4-ксиленола пропускают BF_3 до привеса 6 *г*, после чего по каплям вводят 32,8 *г* I. При этом т-ра смеси повышается, и ее поддерживают в течение 1,5 часа на уровне 150°. После промывки водой вакуум-перегонкой выделяют быстро кристаллизующийся 2,4-диметил-6-циклогексилфенол, т. кип. 120—126°/1 *мм*, выход 65—70%, считая на I, т. пл. 65° (из петр. эф.). Аналогично получают 2,4-диметил-6-(метилциклогексил)-фенол — вязкую жидкость d^{20} 1,012, $n^{20}D$ 1,5342. Описано также получение 2-*трет*-бутил-4-метил-6-циклогексилфенола (желтая вязкая жидкость, d^{20} 0,983, $n^{20}D$ 1,5320) и 2-*трет*-амил-4-метил-6-циклогексилфенола, т. пл. 58,5—59°, из *n*-крезола, I и изобутилена или 2-метилбутена-2 соответственно, по способу (б) через 2-циклогексил-4-метилфенол — вязкую жидкость, d^{20} 1,028, и $n^{20}D$ 1,5517. Продукты в кол-ве 0,0005—2% подавляют самоокисление крекинг- и реформинг-бензинов, изоляционных и турбинных масел, натуральных и синтетич. смазочных масел, парафинов, вазелинов, жиров, восков, натуральных и синтетич. каучуков, альдегидов, сложных эфиров и многоатомных спиртов.

Я. Кантор

68376 П. **Выделение пирокатехина, 3-метилпирокатехина и 4-метилпирокатехина из смесей двухатомных фенолов** (Sposób wyosobniania pirokatechiny i jej 3- i 4-jednomethylohomologów z mieszanin fenoli dwuwodorotlenowych) [Stalinowy závody, národní podnik]. Польск. пат. 35637, 25.05.55

Технически чистые пирокатехин (I), 3-метилпирокатехин (II) и 4-метилпирокатехин (III) выделяют из смеси двухатомных фенолов путем вакуум-ректи-

фикации, кристаллизации I и III и получения Са-солей I и III. Из 5 *кг* смеси при вакуум-ректификации (20 *мм* рт. ст.) получают фракции: А) т. кип. 122—134°, 35 *г*; Б) т. кип. 134—136°, 1505 *г*; В) т. кип. 136—145°, 225 *г*; Г) т. кип. 145—148°, 1345 *г*. Из Б кристаллизацией в 2,15 *л* смеси трихлорэтилена с метанолом (9 : 1, по объему) получают 680 *г* I (13,6%), т. пл. 103°. Из Г кристаллизацией в 8,07 *л* смеси C_6H_6-лигроин (1 : 1, по объему) получают 935 *г* III (18,7%), т. пл. 62,5°. Остаток от кристаллизации Б объединяют с А и В (всего 1000 *г*), растворяют в воде (10%-ный р-р) и обрабатывают 10%-ным р-ром $CaCl_2$ (4,68 *кг*), содержащим 8 *г* NH_3 для осаждения I и III. Фильтрат подкисляют HCl и трижды экстрагируют по 600 *мл* бутилацетата. Из экстракта ректификацией и кристаллизацией из C_6H_6 получают 172 *г* (3,4%) II, т. пл. 66,7°.

С. Войткевич

68377 П. Получение терефталевой и изофталевой кислот. Мак-Киннис (Production of terephthalic and isophthalic acids. McKinnis Art C.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2734914, 14.02.56

Тримеллитовую к-ту (I) или смесь, содержащую I, тримезиновую, гемимеллитовую, пиромеллитовую и пренитовую к-ты, получаемую окислением ароматич. C_9—C_{10}-фракции (т. кип. 150—200°) каталитич. реформинга или гидрореформинга газолина, нагревают с дистил. или водопроводной водой (pH 5—9) в кол-ве от 0,5 до ⩾ 1 *л* на 1 моль к-ты при 150—400° (200—350°) и 15—190 *ат* до прекращения выделения CO_2 (от 15 мин. до 3 час.). Главными продуктами р-ции являются изофталевая к-та (II), остающаяся в р-ре, и осаждающаяся терефталевая к-та (III). После отделения III при 200—300° фильтрат охлаждают до т-ры выпадения II и после отделения II маточный р-р рецикулируют на 1-ю стадию процесса, предварительно смешивая его со свежим кол-вом исходной к-ты. Процесс может быть непрерывным. В этом случае из реактора непрерывно удаляют часть прореагировавшей реакционной смеси, из которой выделяют II и III, причем кол-во свежей исходной к-ты и воды, прибавляемое к рециркулируемой жидкости, регулируют таким образом, чтобы на всех стадиях процесса содержание II в р-ре не превышало ее растворимости на каждой стадии. В четырех снабженных мешалками автоклавах из нержавеющей стали 0,5 моля I смешивали с 500 *мл* воды, к смеси автоклава № 1 добавляли 1,5 моля NaOH, к смеси автоклава № 2 — 0,1 моля NaOH, а к смеси автоклава № 4 — 15 *мл* H_3PO_4, и все 4 автоклава нагревали с перемешиванием при 250—290° 1,5 часа (до прекращения выделения CO_2). После охлаждения автоклавов до ~80° осадки были обнаружены лишь в автоклавах № 2 и № 3 (в № 3 следы). Осадки промывали 400 *мл* горячей воды и высушивали в струе воздуха с т-рой 70°. Осадок из автоклава № 2 (67 *г*) состоял из 96,1 вес.% II и 3 вес.% III, маточный р-р содержал 18 *г* Na_3-соли I; общий выход II + III (от конвертированной I) составлял 97,5%, а осадок из автоклава № 3 (58 *г*) состоял из 60,2 вес.% II и 39 вес.% III, маточный р-р содержал 30 *г* Na_3-соли I, а общий выход II + III составлял 98,5%; р-р из автоклава № 4 содержал исключительно Na_3-соль I. Таким образом эффективное декарбоксилирование происходило лишь в случае применения нейтр. или слабощел. воды. Приведен пример с применением водопроводной воды (выход 55,5% II и 32,6% III, общая конверсия ~90 мол.%) и пример с применением в качестве исходного в-ва смеси к-т, полученной окислением смеси ароматич. C_9—C_{10}-углеводородов (выход ~63,2% II и ~36,7% III).

Я. Кантор

68378 П. Получение производных ароматических поликарбоновых кислот. Кацшман (Verfahren zur Herstellung von Derivaten aromatischer Polycarbonsäuren. Katzschmann Ewald) [Imhausen & Co. G. m. b. H.]. Пат. ГДР 12949, 22.03.57

Производные ароматич. поликарбоновых к-т получают окислением соответствующих алкилароматич. углеводородов O_2 или газами, содержащими O_2, в жидкой фазе под давлением и в присутствии Mn- или Co-солей жирных к-т с 6—12 атомами С так, что образующиеся при этом трудно окисляющиеся промежуточные алкилароматич. монокарбоновые к-ты превращают в их производные — ангидриды, амиды, соли или (лучше) эфиры, которые подвергают дальнейшему окислению. Полученные при этом алкилароматич. монопроизводные дикарбоновых к-т превращают в дипроизводные и продолжают окисление до образования продукта с желаемым числом окисленных до СООН алкильных групп. Способ особенно пригоден для получения фталевых к-т или их эфиров из соответствующих ксилолов или толуиловых к-т. При этом для этерификации к-т рекомендуются CH_3OH и *п*-толилкарбинол, так как последний также окисляется в терефталевую к-ту. Рекомендуется вести окисление непрерывно при 80—250° (110—200°), поддерживая постоянным кислотное число (КЧ) окисляемой смеси углеводородов или эфиров карбоновых к-т и выделяя из продуктов окисления соответствующие к-ты или эфиры кристаллизацией. При окислении смеси ксилолов *м*-ксилол может быть удален обработкой смеси формалином. Пример 1. 2000 *г* 95%-ного *п*-ксилола (I) в присутствии 2 *г* смеси Co-солей жирных к-т, содержащих 6—10 атомов С, окисляют 24 часа при 120° кислородом воздуха (1,5 *л/мин*). Из реакционной смеси выделяют *п*-$CH_3C_6H_4COOH$ (II) вместе с небольшим кол-вом терефталевой к-ты (III). Этерифицируют II и III 6000 *г* CH_3OH в присутствии HCl в течение 20 час., отгоняют избыток CH_3OH, фильтруют и получают 65 *г* *п*-$CH_3OOCC_6H_4COOCH_3$ (IV). К фильтрату добавляют свежий I, продолжают окисление, как описано выше, и через 10 час. выделяют из реакционной смеси кристаллич. II, *п*-$CH_3OOCC_6H_4COOH$ (V) и немного III. Смесь II, III и V вновь этерифицируют CH_3OH, выделяют IV и остаток вновь окисляют. Из 1 *кг* 95%-ного I получают 1,75 *кг* IV. Пример 2. В реактор (Р) емк. 100 *л*, снабженный барботером для воздуха и обратным холодильником с водоотделителем, загружают 60 *кг* технич. ксилола (VI) и 120 *г* Co-солей жирных к-т с 6—10 атомами С и обрабатывают при 130—140° воздухом (1,5—2 *м³/час*). При достижении КЧ смеси ~250 переводят процесс на непрерывный режим, подавая в Р 60 *кг/час* VI и выводя из него столько же продуктов окисления. Последние охлаждают до 20°, отделяют фильтрацией 8 *кг* смеси к-т (главным образом II), промывают 8 *кг* свежего VI, который вместе с 52 *кг* фильтрата возвращают на окисление, проводя последнее при КЧ реакционной смеси 200—280. Выделенную II этерифицируют CH_3OH, добавляют на 1 *кг* образовавшегося *п*-$CH_3C_6H_4COOCH_3$ (VII) 2 *г* Co-солей жирных к-т и продолжают окисление при 140° воздухом, подаваемым из расчета 1,5 *л/мин* на 1 *кг* реакционной смеси. Окисление проводят непрерывно при нагрузке 6 *кг* VII в 1 час, в Р емк. 100 *л* при поддержании в нем 60 *кг* реакционной смеси с КЧ 100—150. Выводимые из Р 6 *кг* окисленного VII охлаждают до ~30°, отделяют фильтрацией монометиловые эфиры фталевых к-т и фильтрат вместе с 6 *кг* свежего VII возвращают на окисление.

А. Артемьев

68379 П. Получение производных фталевой кислоты. Хатчингс, Брошард, Уоллер (Methods of preparing phthalic acid derivatives. Hutchings Brian L., Broschard Robert W., Waller Coy W.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2753373, 3.07.56

3-Галоид-6-окси- и 3-галоид-6-алкоксифталевые к-ты

(I) получают окислением (II), где X — галоид, R — низший алкил, $KMnO_4$ до к-ты ф-лы CX=CHCH==C(OR)C(COOH)=CCOCOOH (III), обработкой III сульфитом и неорганич. к-той и окислением образующегося бисульфитного производного ф-лы CX=CH-CH=C(OR)C(COOH)=CCH(OH)SO_3H (IV) до I при помощи $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$ в водн. р-ре (с добавлением ацетона или диоксана) в присутствии KOH или NaOH (pH р-ра ⩾ 10). При 20—30° р-ция заканчивается через 2—3 часа, при 0° — через 45 мин. 0,55 *г* 3-метил-4-хлор-7-метоксифталид-3-карбоновой к-ты нагревают 23 часа с $(CH_3CO)_2O$ и C_5H_5N. $(CH_3CO)_2O$ отгоняют, остаток растворяют в $CH_3COOC_2H_5$ (V). Р-р экстрагируют равным объемом 1 *M* фосфатного буферного р-ра (pH 7).

CH_3, X, O, O, OR — II; X, COCOOH, COOH, OR — III; X, CH(OH)SO_3H, COOH, OR — IV

Органич. слой* упаривают досуха и полученный II (X — Cl, R — CH_3) растворяют при нагревании в 30 *мл* 0,5 н. NaOH. К р-ру при ∼ 20° прибавляют избыток $KMnO_4$ и оставляют на 24 часа при ∼ 20°. Избыток $KMnO_4$ разлагают добавлением CH_3OH. Р-р фильтруют, подкисляют до pH 1—2, экстрагируют V, отгоняют V, остаток кристаллизуют из воды. Получают 0,334 *г* III (X — Cl, R — CH_3). Р-р 0,25 *г* этого в-ва в 10 *мл* 1 *M* $NaHSO_3$ упаривают досуха, остаток растворяют в 10 *мл* воды, подкисляют и упаривают до удаления SO_2. Р-р разбавляют до 50 *мл*, добавляют щелочь (до конц-ии 0,5 н.) и избыток $KMnO_4$, нагревают 1—1,5 часа при 80°, оставляют на 3 часа при ∼ 20°. $KMnO_4$ разлагают $NaHSO_3$, р-р подкисляют до pH 1 и экстрагируют V. Получают 3-метокси-6-хлорфталевую к-ту (Ia). Аналогично получают 3-метокси-6-бром- и 3-этокси-6-хлорфталевые к-ты. Из Ia и $(CH_3)_2SO_4$ в насыщ. р-ре Na_2CO_3 получают диметиловый эфир Ia. Р-р 0,17 *г* III (X — Cl, R — CH_3) в 8 *мл* 1 *M* $NaHSO_3$ упаривают досуха, остаток растворяют в воде, подкисляют, упариванием удаляют SO_2. Добавляют конц. NaOH и избыток $KMnO_4$. Через 24 часа избыток $KMnO_4$ разлагают $NaHSO_3$, экстрагируют V и удаляют V. Кристаллизацией из C_6H_6 и $CH_3COOC_5H_{11}$ получают 0,08 *г* ангидрида Ia, который превращают в ангидрид 3-хлор-6-оксифталевой к-ты нагреванием с 48%-ной HBr. I обладают фунгицидной активностью и способностью (в виде ангидридов) образовывать смолы с многоатомными спиртами.

И. Шалавина

68380 П. Получение аминов восстановлением кетиминомагнийгалогенидов алюмогидридом лития. Поленд (Hydrogenating ketiminomagnesium halide intermediates with lithium aluminum hydride to produce amines. Pohland Albert) [Eli Lilly and Co.]. Пат. США 2772311, 27.11.56

При р-ции в инертном р-рителе [эф., C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, $C_6H_4(CH_3)_2$]RMgX с R′CN, где R и R′ — алифатич. или ароматич. радикалы, которые могут иметь функциональные группы, X—Cl, Br, J, образуется RR′C=NMgX, который, не выделяя из реакционной массы, обрабатывают $LiAlH_4$ (1,2 моля на 1 моль RR′C=NMgX) или суспензией $LiAlH_4$ в инертном р-рителе и получают амин ф-лы RR′$CHNH_2$. К реагенту, приготовленному в 300 *мл* эфира из 47,3 *г* C_6H_5Br и 7,2 *г* Mg, добавляют 13,8 *г* C_2H_5CN, кипятят смесь ∼ 2 часа, постепенно добавляют 11,4 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* тетрагидрофурана, кипятят 18 час., охлаждают, добавляют последовательно 12 *мл* воды, 9 *мл* 20%-ного NaOH и 42 *мл* воды, отфильтровывают неорганич. осадок и промывают его эфиром. Из органич. слоя перегонкой выделяют 27,1 *г* 1-фенилпропиламина, т. кип. 78—80°/7 *мм*, $n^{25}D$ 1,5186. Из $(C_2H_5)_2N(CH_2)_3CN$, $CH_3(CH_2)_4CN$, β-пиперидиноизобутиронитрила, $C_6H_5CH_2CN$ и C_6H_5Br соответственно получают (приведены выход в %, т-ра кипения и $n^{25}D$) $(C_2H_5)_2N(CH_2)_3CH(C_6H_5)NH_2$, 66, 115—116°/0,8 *мм*, 1,5081; $CH_3(CH_2)_4CH(C_6H_5)NH_2$, ∼ 53, 82—83°/0,9 *мм* 1,5070; 1-фенил-2-метил-3-пиперидинопропиламин, ∼ 52, 119—120°/0,6 *мм*, 1,5271; $CH_3C(C_6H_5)_2$-NH_2, ∼ 20, 150—151°/2 *мм*. Из $C_6H_5CH_2MgBr$, C_2H_5MgBr и C_2H_5CN получают $CH_3CH_2CH(NH_2)CH_2C_6H_5$, ∼ 56, 98—99°/10 *мм*, 1,5128; $(C_2H_5)_2CHNH_2$, ∼ 22, 87°, 1,4030.

Г. Никишин

68381 П. Выделение высокопроцентного анилина и его гомологов из фракции пиридиновых оснований. Вилле, Каффер (Verfahren zur Herstellung von hochprozentigem Anilin und Anilinhomologen. Wille Hans, Kaffer Hans) [Ges. für Teerverwertung m. b. H.]. Пат. ФРГ 951931, 8.11.56

Высокопроцентные анилин (I) и гомологи анилина (II) получают из продуктов, загрязненных третичными основаниями (III), напр. из технич. I, выделенного из пиридиновых оснований каменноугольной смолы или, соответственно, из смесей II, напр. толуидинов и ксилидинов того же происхождения. Смесь обрабатывают разб. H_2SO_4 в кол-ве, достаточном для переведения III в сульфаты, но недостаточном для переведения в сульфаты основного кол-ва I или II. Способ основан на том, что основность NH_2-группы в ароматич. аминах значительно ниже основности N, находящегося в цикле. Обработку H_2SO_4 можно осуществлять непрерывно. Обогащенный I отделяют от р-ра сульфатов III и перегоняют, причем получают, напр. 98,7%-ный I с 73%-ным выходом, практически свободный от III. К р-ру сульфатов III для освобождения от остатков I и II добавляют III, напр. пиридин (IV), или низкокипящие гомологи IV, при этом содержание первичных оснований (∼ 20%) может быть снижено до величины <7%. III могут быть выделены из р-ра и использованы. 7000 *кг* 83%-ного I (17% III) размешивают с 5500 *л* 7,5%-ной H_2SO_4. К-та постепенно связывает III при освобождении I из образовавшегося вначале плохо растворимого сульфата I. Прозрачный р-р сульфатов III отделяют и промывают I водой. Выход обогащенного I 75%; перегонкой выделяют 97—98%-ный I. Остаточный I, содержащийся в р-ре сульфатов III в кол-ве 10—20%, целесообразно выделять постепенным прибавлением IV и удалять встряхиванием с C_6H_6. Р-р III, практически свободный от первичных аминов, обрабатывают обычным образом. 7500 *кг* неочищ. толуидина (V), состоящего из смеси трех изомеров и 15% III, длительно размешивают с 4500 *л* 9,5%-ной H_2SO_4 (*d* 1,065). После отстаивания отделяют прозрачный р-р сульфатов III. Неочищ. V, освобожденный от III, перегоняют и получаемую смесь изомерных V, в случае надобности, разделяют на отдельные изомеры. Из р-ра III удаляют остаток V указанным способом, затем выделяют три- и тетраметилпиридины и другие гомологи IV.

Л. Антик

68382 П. Непрерывный способ производства ароматических изоцианатов. Эруин, Суэймер (Continuous manufacture of aromatic isocyanates. Irwin Carl F., Swamer Frederic W.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2757183, 31.07.56

Ароматические изоцианаты (I) получают, непрерывно пропуская $COCl_2$ в р-р или суспензию первичных ароматич. аминов или их хлоргидратов в инертных высококипящих р-рителях [фракции нефтяных углеводородов (УВ) или высокохлорированные ароматич. УВ] при т-ре ниже т-ры кипения р-рителя, но на 10—20° выше т-ры кипения получаемого I. Образую-

щийся I сразу же отгоняется и вместе с HCl и избытком $COCl_2$ выводится на конденсацию и поглощение другим инертным р-рителем (моно- или дихлорпроизводные ароматич. УВ, напр. C_6H_5Cl или $C_6H_4Cl_2$) в условиях т-ры, при которой растворимость в нем $COCl_2$ и HCl минимальна и не происходит образования соответствующего карбамилхлорида. По отделении I оставшиеся $COCl_2$ и HCl направляют на абсорбцию. Амины перед обработкой их $COCl_2$ растворяют в р-рителях, применяемых для поглощения I; эти р-рители отгоняются, а затем конденсируются вместе с образовавшимся I. Процесс ведут при 100—300°. Для моноизоцианатов выход ~ 100%, для диизоцианатов — на 20—25% выше, чем по другим способам. В реактор с мешалкой, термометром, вводными трубками для газа и жидкости загружают 200 ч. $C_6H_3Cl_3$ (II) и 50 ч. C_6H_5Cl (III). В связанный с реактором конденсатор смешения загружают 200 ч. III. Для удаления влаги из р-рителей нагревают реактор и конденсатор и через них продувают сухой N_2. Далее нагревают реактор до 180°, 15 мин. пропускают $COCl_2$ со скоростью 50 ч. в 1 час и затем, не прекращая подачи $COCl_2$, в течение 2,75 часа с постоянной скоростью подают в реактор под слой жидкости р-р 45 ч. $C_6H_5NH_2$ (IV) в 290 ч. сухого III. Образующийся C_6H_5NCO (V) вместе с III и некоторым кол-вом II поглощают в конденсаторе при 130°. По прекращении подачи р-ра IV поднимают т-ру в реакторе до 212° за 40 мин., прекращают подачу $COCl_2$, 30 мин. продувают через содержимое конденсатора N_2, из реакционной массы перегонкой получают 56,5 ч. V, выход 98% (теор.). В реактор, аналогичный описанному, вводят 450 ч. хлорированного полифенила («ароклор» № 1260), с т. кип. 385—420°. Т-ру поднимают до 260° и в течение 50 мин. вводят под поверхность жидкости 16 ч. 2,4-толуилендиамина в 260 ч. *о*-ClC_6H_4Cl и 60 ч. $COCl_2$. 2,4-толуилендиизоцианат вместе с *о*-ClC_6H_4Cl отгоняют и собирают в конденсаторе при 180—185°. По окончании подачи диамина продолжают подавать $COCl_2$, затем продувают содержимое конденсатора N_2. Перегонкой реакционной массы получают 20,5 ч. 2,4-толуилендиизоционата, выход 88,5%. В условиях, близких к описанным, получают *м*-$OCNC_6H_4NCO$, т. кип. 95—100°/8 *мм*, выход 71% и *п*-ClC_6H_4NCO, выход 89% (теор.).

А. Артемьев

68383 П. Алкилирование тиофенолов в пара-положение третичными спиртами или меркаптанами. Крейц (Process for alkylating thiophenols in the para position with a tertiary alcohol or mercaptan. Kreuz Kenneth L.) [The Texas Co.]. Пат. США 2753378, 3.07.56

Тиофенол, *м*- и *о*-алкилтиофенолы с алкилом, содержащим 1—10 атомов C, алкилируют в пара-положение третичными спиртами или меркаптанами с 4—16 (лучше 4—12) атомами C, в присутствии AlX_3 (X — Cl, Br или J), при 20—75° (лучше 35—65°) и обычном давлении. Молярное соотношение — тиофенол : алкилирующий агент : катализатор = 1 : 1 : 1—1 : 0,3 : 0,3. Наибольшие выходы при соотношении 3 : 2 : 1. Наряду с продуктами C-алкилирования получают алкиларилсульфиды. Процесс может быть периодич. или непрерывным. К 93 *г* *о*-тиокрезола, 37 *г* $(CH_3)_3COH$ и 400 *мл* петр. эфира постепенно добавляют 34 *г* $AlCl_3$. Массу перемешивают 2,8 часа (кипячение в течение 1 часа не увеличивает выхода), оставляют на 16 час., выливают на смесь льда и HCl-кислоты и экстрагируют эфиром. Из экстракта обработкой 15%-ным NaOH извлекают 21 *г* *трет*-бутил-*о*-толилсульфида (23,6%), из щел. р-ра подкислением HCl выделяют 49 *г* (55%) *п*-*трет*-бутил-*о*-тиокрезола. В аналогичных условиях (после добавления $AlCl_3$ реакционную массу кипятят 1 час) при соотношении $C_6H_5SH : (CH_3)_3COH : AlCl_3$ = 1 : 1 : 1 выход *п*-*трет*-бутилфенола 33%, при 3 : 2 : 2 36%, при 3 : 2 : 1 45%. В описанных условиях (после добавления $AlCl_3$ реакционную массу перемешивают 6 час.) из 50 *г* *о*-тиокрезола, 29 *г* *трет*-амилмеркаптана в 200 *мл* петр. эфира и 19 *г* $AlCl_3$ получают 12 *г* *п*-*трет*-амилмеркапто-*о*-тиокрезола (25%) и 25,8 *г* *трет*-амил-*о*-толилсульфида (53,6%); из 104 *г* *о*-этилтиофенола, 37 *г* $(CH_3)_3COH$ в 200 *мл* петр. эфира и 34 *г* $AlCl_3$ получают 57,3 *г* *трет*-бутил-*о*-этилфенола. Алкилтиофеноляты применимы как антиокислительные и детергентные присадки к смазочным маслам.

Г. Никишин

68384 П. Получение арилсульфонов. Чадунк (Aryl sulfones and method of producing same. Chadwick David H.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2781402, 12.02.57

При р-ции RSO_2X с R′H (R и R′ — ароматич. радикалы, которые могут содержать боковые алифатич. цепи, галоиды, NO_2-группу, а X — Cl, Br, J) в присутствии каталитич. кол-в $AlCl_3$ (0,1—0,8, лучше 0,25—0,33 моля) на 1 моль RSO_2X и 90—225° (110—150°) образуются арилсульфоны ф-лы RSO_2R''. Катализатором может быть также $SnCl_4$, $ZnCl_2$. К 592 ч. *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (I) и 985 ч. ксилола (II) при 45—60° в течение ~ 1 часа прибавляют 422 ч. $AlCl_3$. Р-ция заканчивается через ~ 1,5 часа; реакционную массу обрабатывает холодной HCl, промывают 6 н. HCl, водой, 10%-ным NaOH, 15%-ным NaCl, сушат и фракционируют. Выход толилксилилсульфона (III) 92%. 382 ч. I, 742 ч. II и 87,5 ч. $AlCl_3$ перемешивают при 107—120° до окончания выделения HCl. Выход III 91,1%. 96 ч. I, 222 ч. II и 23 ч. $SnCl_4$ нагревают при 110° до окончания выделения HCl. Выход III 91%, т. кип. 200—212°/2 *мм*.

Г. Никишин

68385 П. Получение изотиоцианатов. Шмидт, Шнегг, Цаллер, Каммерль, Росс (Verfahren zur Herstellung von Isothiocyanaten. Schmidt Erich, Schnegg Robert, Zaller Franz, Kammerl Erich, Ross Dietrich) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 960276, 21.03.57

Изотиоцианаты ф-лы RNCS (I) получают окислением хлоритами, напр. $NaClO_2$, солей N-монозамещ. дитиокарбаминовых к-т (II) общей ф-лы $RNHCS_2M$, где R — органич. остаток и M — щел. металл или NH_4. Р-ция идет по схеме: $3RNHCS_2H + 3NaClO_2 \rightarrow 3RNCS + 2NaCl + NaClO_3 + 3S + 3H_2O$. В р-р или суспензию II в воде в присутствии органич. р-рителя (CH_2Cl_2, CCl_4) при перемешивании вводят водн. р-р $NaClO_2$ так, чтобы т-ра была ⩽ 20—25°. Образующийся при этом I переходит в р-ритель и по отгонке последнего может быть очищен перегонкой или кристаллизацией. В отличие от окисления II при помощи NaClO предлагаемый способ позволяет получать элементарную S, а также использовать такие II, в органич. остатке которых содержатся чувствительные к окислению группы (напр., фенольный гидроксил или группа $CONH_2$). 1 моль *н*-$C_4H_9NH_2$ прибавляют по каплям при охлаждении в суспензию из 1,1 моля CS_2 и 2,2 моля NH_3 (25%-ный р-р), перемешивают 4 часа и оставляют на 12 час. при ~20°. К образовавшейся NH_4-соли *н*-бутилдитиокарбаминовой к-ты добавляют 1 *л* воды и 600 *мл* CH_2Cl_2 и приливают к суспензии 300 *мл* водн. р-ра 112,5 *г* 80%-ного $NaClO_2$ (1 моль) так, чтобы т-ра была ⩽ 25°. Перемешивают еще 4 часа, отделяют S, экстрагируют водн. слой CH_2Cl_2 (2 × 100 *мл*) и перегонкой выделяют 105,3 *г* (91,5% теоретич.) *н*-C_4H_9NCS. В аналогичных условиях из соответствующих RNH_2 или II получают (указан выход): *изо*-C_3H_7NCS (87%); $C_6H_{11}NCS$ (95,1%); 2-изотиоцианат метилового эфира бензойной к-ты (90%); 3-метоксифенил- (77%); 1-диэтиламинопропан-3- (82,4%), т. кип. 109—110°/10 *мм*; 4-диметиламинофенил- (95,4%), т. пл. 69—70° (из CH_3OH), и 3-оксифенилизотиоцианат (75%).

А. Артемьев

68386 П. **Получение гидроксилсодержащих арилизотиоцианатов.** Нишк (Verfahren zur Herstellung von Oxygruppen enthaltenden Arylisothiocyanaten. Nischk Günther) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1009179, 31.10.57

Гидроксилсодержащие арилизотиоцианаты (I) получают, обрабатывая $COCl_2$ при 0°—50° (5—20°) водн. р-р оксиарилдитиокарбаматов (II), которые синтезируют действием CS_2 и NH_3 на соответствующие оксиариламины (III), в которых группа OH связана с ароматич. ядром либо непосредственно, либо через алкилен, причем в первом случае группа OH не должна находиться в орто-положении к NH_2-группе. Можно применять III, содержащие более одной NH_2- и OH-группы. В обрабатываемый $COCl_2$ водн. р-р II целесообразно добавлять несмешивающийся с ним органич. р-ритель (C_6H_6, $C_6H_5CH_3$), в который переходит образующийся I. 330 вес. ч. *п*-$NH_2C_6H_4OH$ смешивают с 500 объемн. ч. 25%-ного NH_4OH, смесь разбавляют 1200 вес. ч. воды, добавляют 250 вес. ч. CS_2 и перемешивают 4 часа. При этом эмульсия превращается в прозрачный р-р, который охлаждают до 10°, добавляют к нему 400 вес. ч. C_6H_6 и при сильном перемешивании пропускают в смесь $COCl_2$ при т-ре $\leqslant 10°$ до исчезновения окраски водн. фазы. Органич. слой отделяют, промывают водой до нейтр. р-ции, отгоняют в вакууме водоструйного насоса C_6H_6 и перегонкой в вакууме выделяют 340 вес. ч. *п*-оксифенилизотиоцианата; выход 72,5% (теоретич.), т. кип. 119—122°/0,3 *мм* (115—118°/0,2 *мм*). Аналогично получают из *м*-$NH_2C_6H_4OH$ *м*-оксифенилизотиоцианат, выход 80%, т. кип. 120—124°/0,3 *мм*; из 2-метил-5-оксифениламина — 2-метил-5-оксифенилизотиоцианат, выход 61%, т. кип. 122—126°/0,3 *мм*. I являются полупродуктами для пластмасс. А. Артемьев

68387 П. **Получение сульфонилмочевин.** Хак, Карстенс (Verfahren zur Darstellung von Sulfonylharnstoffen. Haack Erich, Carstens Ernst) [VEB Chemische Fabrik von Heyden]. Пат. ГДР 13762, 9.09.57

Соединения общей ф-лы *п*-$XC_6H_4SO_2NHCON(R')R''$, где X — NH_2 или группа, способная к превращению в NH_2, R' и R'' — H, алкил, арил или аралкил, получают, действуя на сульфанилилмочевины ф-лы *п*-$XC_6H_4SO_2NHCONH_2$ аминами в присутствии карбоновой к-ты, напр. лед. CH_3COOH (I), которая одновременно является р-рителем. 21,5 *г* сульфанилилмочевины, 30 *мл* лед. I и 24,6 *мл* *н*-$C_3H_7NH_2$ нагревают 5 час. при 110°. После охлаждения массу разбавляют водой; выпавшее масло вскоре кристаллизуется. Кристаллы промывают водой и высушивают. После переосаждения из водно-спирт. р-ра $NaHCO_3$ получают N'-сульфанилил-N''-*н*-пропилмочевину, найденный эквивалентный вес (ЭВ) 259. Аналогично получают N'-сульфанилил-N''-изобутилмочевину, выход 70%, т. пл. 171—172°, ЭВ 269. Из 24,5 *г* *п*-бензамидосульфонилмочевины, 11 *г* *изо*-$C_4H_9NH_2$ и 18 лед. I (8,5 час., 110°) получают N'-(*п*-бензамидосульфонил)-N''-изобутилмочевину, т. пл. 194—195°, ЭВ 298. Описано получение N'-сульфанилил-N''-бензил-(т. пл. 195—197°) и N'-сульфанилил-N''-бутилмочевины, т. пл. 133—134°. К. Склобовский

68388 П. **Получение фенилхлорсиланов.** Таками Ясуо, Араки Сумао [Когё гидзюцуинтё]. Японск. пат. 4225, 5.06.56

130 ч. Si (размер 300 меш) и 118 ч. порошка латуни, содержащей 16% Zn, прессуют в таблетки под давл. 15 *т/см*²; таблетки помещают в реакционную трубку, нагреваемую до 400—480°, пропускают 285 *г* сухого C_6H_5Cl в течение 2 час., продукт конденсируют и фракционируют. Получают 25,3 *г* $C_6H_5SiCl_3$, 83 *г* $(C_6H_5)_2SiCl_2$ и 8 *г* высококипящей фракции, содержащей небольшое кол-во $(C_6H_5)_3SiCl$. Патентуется применение Cu- или Ag-сплава или соединений, выделяющих Cu или Ag при каталитич. нагревании с Si, и применение сплава Cu-Zn. Э. Тукачинская

68389 П. **Способ циклизации ароматических карбоновых кислот** (Procédé de cyclisation de composés acides aromatiques carboxyliques) [General Aniline & Film Corp]. Франц. пат. 1129936, 29.01.57

Ароматические карбоновые к-ты, в частности ароматич. *о*-ароил- и *о*-арилметилкарбоновые к-ты, или их соли и эфиры, нагревают при 100—300° (200—260°) в присутствии ~ 0,1—5%, предпочтительно ~ 2% (от веса циклизуемой к-ты), кислого дегидратирующего агента (H_2SO_4, олеум, $ClSO_3H$, HF, H_3PO_4, P_2O_5, PCl_5, хлорид или бромид Al, Zn, Cu, Fe или $CH_3C_6H_4SO_3H$). Продолжительность р-ции от 1 мин. до 2 час., чаще всего от ~ 15 до 30 мин.; конец р-ции устанавливают введением части реакционной смеси в щелочь, фильтрацией и подкислением фильтрата: осадок указывает на присутствие растворимого в щелочи исходного в-ва. В случае необходимости р-цию можно проводить в присутствии до 25% (от веса циклизуемой к-ты) инертного разбавителя — высшего алифатич. углеводорода (додекана) или полигалоидарила ($C_6H_3Cl_3$ (I), $C_6H_2Cl_4$, $C_{10}H_4Cl_4$). Процесс может быть непрерывным. 100 *г* *о*-бензоилбензойной к-ты, 10 *г* I и 1,8 *г* 96%-ной H_2SO_4 нагревают 30 мин. при 250—260°, давая непрерывно улетучиваться выделяющейся воде. Полученную смесь, содержащую антрахинон (II), можно непосредственно использовать для получения производных II, или же из смеси отгоняют с паром I и отфильтровывают, промывают и высушивают II; выход 96,9% (теор.), чистота 96,9%. Я. Кантор

68390 П. **Гидрирование малеинового ангидрида.** Мак-Шейн, Гилберт (Hydrogenation of maleic anhydride. McShane Herbert F., Jr, Gilbert Walter W.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2772291, 27.11.56

Тетрагидрофуран (I), тетраметиленгликоль (II) и γ-бутиролактон (III) получают гидрированием малеинового ангидрида (IV) в присутствии катализатора (К) — частично восстановленной смеси амминомолибдата и амминохромата Ni-состава $(NiMoO_2)_x \cdot (Ni_xCr_y \cdot O_z)_b$, где отношение $a:b$ меняется от 2 : 1 до 1 : 2; $x:y$ от 1,6 : 1 до 2,2 : 1 и $z:y$ от 2 : 1 до 3 : 1. Гидрирование ведут при 225—300° и 70—840 *ат* H_2. Кол-во К варьируют от 5 до 22 вес.% (по отношению к IV). Амминохромат Ni (V) готовят медленным приливанием при перемешивании к 3 *л* водн. р-ра $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (873 *г*), нагретого до 80—85°, р-ра $(NH_4)_2CrO_4$ [получен растворением 378 *г* $(NH_4)_2Cr_2O_7$ в воде (объем р-ра 3 *л*) и добавлением 210 *мл* 28%-ного водн. NH]. Во время осаждения поддерживают т-ру 80—85°, pH смеси доводят до 7 прибавлением 385 *мл* 28%-ного водн. NH_3. Смесь перемешивают 1 час, осадок, дважды промытый водой путем декантации, оставляют сырым. Амминомолибдат Ni (VI) готовят медленным приливанием при ~ 20° и перемешивании к 3 *л* р-ра, содержащего 873 *г* $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 135 *мл* 28%-ного водн. NH_3, р-ра NH_4-молибдата, приготовленного растворением 530 *г* $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ в 1,5 *л* воды и 246 *мл* 28%-ного водн. NH_3; pH смеси доводят до 7 прибавлением 80 *мл* 28%-ного водн. NH_3. Смесь перемешивают 1 час и затем дважды промывают водой. К полученным V и VI добавляют 3 *л* воды и смесь интенсивно перемешивают 3 часа. Смесь фильтруют под давлением и осадок высушивают (~ 16 час., 120°), дробят и просеивают через сито 8—14 меш. Восстановление смеси V-VI проводят 24 часа при 400° и объемной скорости H_2 1000 час$^{-1}$. Восстановленный К охлаждают до ~ 20° в атмосфере H_2, продувают N_2 и выгружают в атмосфере N_2. Он имеет черный цвет и

является пирофорным. В посеребренный качающийся автоклав емк. 400 *мл* помещают 100 *г* **IV** и 10 *г* К. Воздух удаляют азотом и т-ру повышают до 190°, причем давление H_2 повышается до 840 *ат*. Затем т-ру повышают до 250° и при давл. 770—840 *ат* смесь выдерживают 4 часа. Органич. продукты отделяют от К двухстадийной вакуумной разгонкой. В 1-й стадии при 50 *мм* рт. ст. удаляют продукты, кипящие до 100°, а во 2-й при 5 *мм* рт. ст. удаляют высококипящие в-ва (с небольшим разложением). Низко- и высококипящие фракции объединяют и разгоняют на колонне (эффективность 30 тарелок). Выход **I** 20%, **II** 50% и **III** 1%. Выходы I, II и III зависят от конц-ии К, давления и т-ры и меняются для I от 9 до 50%, для **II** от 1 до 53% и для III от 2 до 60%. А. Слинкин

68391 П. Получение фурилакролеина. Мольденхауэр (Verfahren zur Herstellung von Furylacrolein. Moldenhauer Otto). Пат. ФРГ 962614, 25.04.57

Фурфурол (I) конденсируют с CH_3CHO (II) при 0—25° (0—10°) в присутствии р-ра NaOH (15—40 *г* на 1 *л* воды). Лучший выход фурилакролеина (III) получают при конц-ии 20—45 *г* NaOH в 1 *л* воды, при этом к р-ру NaOH прибавляют смесь **I** и **II** или одновременно прибавляют раздельно их водн. р-ры, или к водн. р-ру I прибавляют отдельно водн. р-ры **II** и NaOH. После отделения кристаллов **III** (т. кип. 115—116°/19 *мм*) маточный р-р используют повторно при р-ции конденсации. 36 *г* свежеперегнанного **I** растворяют при 10° в р-ре 20 *г* NaOH в 700 *мл* воды, прибавляют в течение 20 мин. р-р 16,5 *г* **II** в 50 *мл* воды, размешивают при 9—11° 15 мин., отфильтровывают **III**, промывают его 1%-ным р-ром CH_3COOH и отжимают на глине. Получают 40,2 *г* **III**. Маточный р-р смешивают с 30 *г* **I**, прибавляют по каплям р-р 17 *г* **II** в 50 *мл* воды и получают 51,5 *г* **III**. Общий выход неочищ. III 91,7 *г* (~100%). 36 *г* I растворяют в 500 *мл* воды в атмосфере N_2, при размешивании и т-ре 5°, одновременно по каплям прибавляют р-р 20 *г* NaOH в 200 *мл* воды и р-р 16,5 *г* **II** в 50 *мл* воды. Через 40 мин. кристаллич. продукт фильтруют и отжимают на глине. Получают 47,2 *г* **III**, содержащий ~ 5% воды. Выход 103%, считая на неочищ. продукт. К 700 ч. 3%-ного р-ра NaOH в течение 1,5 часа при 4° по каплям прибавляют смесь 36 ч. **I** с 16,5 ч. **II** и размешивают 20 мин. Получают 41,6 ч. (91,2%) неочищ. **III**. Я. Данюшевский

68392 П. Получение сложных эфиров 3-замещенной 2-фуранкарбоновой кислоты. Бернесс (Process of manufacturing esters of 3-substituted 2-furoic acids. Burness Donald M.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2772295, 27.11.56

$(RO)_2CHCH_2C(R')CHOCOOR''$ (R и R″ — низшие алкилы и R′ — низший алкил или арил), получаемый из [$(RO)_2CHCH_2COR'$ и $ClCH_2COOR''$ или $BrCH_2COOR''$, нагревают при 160—250° с кислым катализатором (n-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (I), хлоргидрат хинолина, HCl] или без него; при этом образующееся вначале эпоксисоединение перегруппировывается и циклизуется в эфир 3-замещ. 2-фуранкарбоновой к-ты по схеме: $(RO)_2CH$-$CH_2C(R')CHOCOOR'' \rightarrow OC(COOR'') = C(R')CH = CH$ + + 2ROH. Из $OC(COOCH_3)=C(CH_3)CH=CH$ (II) гидролизом и декарбоксилированием получают 3-метилфуран (III). Аппаратуру и исходные материалы перед введением в р-цию тщательно высушивают. В колбу емк. 2 *л*, защищенную от доступа влаги, помещают 800 *мл* абс. эфира, 132 *г* $CH_3COCH_2CH(OCH_3)_2$ и 174 *г* $ClCH_2COOCH_3$, свободного от к-ты. Р-р охлаждают до —10° и в атмосфере N_2 при т-ре ниже —5° прибавляют в течение 2 час. 86 *г* CH_3ONa. После дополнительного размешивания (2 часа) смесь оставляют на ~ 16 час. при ~ 20°, охлаждают до 0°, подкисляют р-ром 10 *мл* CH_3COOH в 150 *мл* воды, декантируют эфирный слой и остаток экстрагируют эфиром. Экстракты промывают насыщ. р-ром NaCl, содержащим $NaHCO_3$, затем р-ром NaCl и сушат над $MgSO_4$. Перегонкой через колонну Вигре получают 190—200 *г* продукта с т. кип. 112—122°/8 *мм*. Повторной перегонкой через насадочную колонну длиной 254 *мм* получают 164 *г* $(CH_3O)_2CHCH_2C(CH_3)CHO—COOCH_3$ (**IV**), выход 80%, т. кип. 93°/0,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4405—1,4419. 47,6 *г* IV нагревают до ~ 160° и отгоняют 13 *г* CH_3OH, затем отбирают 27,4 *г* **II**. Выход 84%, т. кип. 72—78°/8 *мм*, т. пл. 34,5—36,5°. **II** можно также получать, но с меньшим выходом, гидролизуя **IV** водн. $CH_3OH—HCl$ с последующим нагреванием полученного альдегидоэфира в присутствии следов **I**. В случае некоторых соединений последний способ предпочтителен. 26 *г* **II** кипятят 2 часа с 60 *мл* 20%-ного р-ра NaOH, охлаждают, добавляют 35 *мл* конц. р-ра HCl, продукт фильтруют, промывают водой и сушат. Получают 21,8 *г* $OC(COOH)=C(CH_3)CH=CH$ (V), выход 93%, т. пл. 132—132,5°. Смесь 430 *г* **V**, 860 *г* безводн. хинолина и 80 *г* Cu-порошка постепенно нагревают, пока т-ра в головной части колонны не поднимется быстро до ~ 65°. Пары **III**, проходя через колонну Вигре высотой 300 *мм*, конденсируются в холодильнике, соединенном с приемником, охлаждаемым льдом и солью, и ловушкой, охлаждаемой твердой CO_2. Отдекантированные из приемника 250 *г* и из ловушки 20 *г* влажного продукта сушат над $MgSO_4$, затем перегоняют. Получают 246 *г* **III**, выход 88%, т. кип. 65,5°, $n^{25}D$ 1,4315. Аналогично из 48,5 *г* $C_6H_5COCH_2CH(OCH_3)_2$, 43,4 *г* $ClCH_2COOCH_3$ и 21,6 *г* CH_3ONa получают 56,8 *г* $(CH_3O)_2CHCH_2C(C_6H_5)CHOCOOCH_3$ (VI), выход 85,4%, т. кип. 119—123°/0,5 *мм*, $n^{25,5}D$ 1,5020. 5 ч. **VI** с 0,05 ч. **I** нагревают при 250° до прекращения отгонки CH_3OH. Перегонкой остатка получают 2,2 ч. продукта с т. кип. 147—172°/10 *мм*, твердеющего при охлаждении. Перекристаллизацией из гептана получают 1,6 ч. чистого $OC(COOCH_3)=C(C_6H_5)CH=CH$, выход 42%, т. пл. 63,5—64,5°. Р-цию можно проводить в присутствии хлоргидрата хинолина или HCl (вместо I). Я. Данюшевский

68393 П. Галоидметилирование 2-галоидтиофенов. Киридес, Мейер, Зинти (Halomethylation of 2-halothiophenes. Kyrides Lucas P., Meyer Ferdinand C., Zienty Ferdinand B.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2776980, 8.01.57

2-хлор-5-хлорметилтиофен получают медленным прибавлением водн. р-ра HCHO и HCl к 2-хлортиофену (I) при т-ре < 50° (30—50°) в присутствии галогенида Zn (0,01—0,3 моля на 1 моль I). Аналогично может быть получен 2-бром-5-бромметилтиофен. В охлажденную до 0°—10° смесь 225 *мл* 37%-ного HCHO и 228 *мл* 36%-ной HCl пропускают сухой HCl до увеличения веса р-ра на ~ 258 *г*. Полученный р-р прибавляют 1 час при 35—45° к смеси 357,8 *г* **I** и 5 *г* $ZnCl_2$. Смесь выдерживают 2 часа при 40—45° и разбавляют 570 *мл* воды. Масло отделяют, моют водой, добавляют 7 *г* дициклогексиламина (стабилизатор) и перегоняют. Получают 34,2 *г* обратного **I** и 369,7 *г* 2-хлор-5-хлорметилтиофена, т. кип. 88—95°/12 *мм* (86—87°/10 *мм*), $n^{25}D$ 1,5733, выход 80,7% (с учетом обратного I). И. Шалавина

68394 П. Продукты конденсации тиофенов с HCHO и солями NH_2OH. Хартаф, Меррей (Condensa-

tion products of thiophenes with formaldehyde and hydroxylamine salts. Hartough Howard D., Murray Everett H., Jr) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2784174, 05.03.57

Р-цией в-в, имеющих активный Н [фуран, метилфуран, тиофен (I), бутил-, диметил-, хлор- и бром-I, пиперидин, бутилпиперидин, пиррол, оксипиррол, фенол, *n*-крезол, нафтол, антранол, фенантрол, $(CH_3)_2CO$, ацетофенон, ацетотиенон, $C_6H_5COC_2H_5$, $CH_3COC_4H_9$, $CH_3COC_4H_3O$, CH_3COCH_2COOH, $CH_3COCH_2COOC_2H_5$, $CH_2(COOH)_2$, $CH_2(COOC_4H_9)_2$, $CH_3COCOOH$, $CH_3COCOOCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$], с альдегидами [$CH_3CHO$, C_2H_5CHO, C_3H_7CHO, $C_6H_{13}CHO$, C_6H_5CHO, ClC_6H_4CHO, фурфурол или HCHO в виде 36%-ного формалина (II), параформальдегида или триоксиметилена] и солями NH_2OH-[$NH_2OH \cdot HCl$ (III), $NH_2OH \cdot HBr$, $NH_2OH \cdot H_2SO_4$, $NH_2OH \cdot CH_3COOH$] при 10—100° получают соответствующие продукты конденсации; напр., р-цией 1 моля I с 1—4 молями HCHO и 1—2 молями III при 20—85° и обычном, повышенном или пониженном давлении в течение 15 мин. — 5 час., лучше 25 мин. — 3,5 часа, получают $C_4H_3SCH_2NHOH$ (IV), $(C_4H_3SCH_2)_2NOH$ (V), $(HOCH_2C_4H_2SCH_2)_2NOH$ (VI) и смолообразный амин (VII) неустановленного строения. К смеси 42 ч. I и 35 ч. III прибавляют 42 ч. II, кипятят 25 мин. при 76°, охлаждают и фильтруют. Получают 21 ч. хлоргидрата (ХГ) VI, т. пл. 158—162° (разл. из воды). К смеси 544 ч. I и 454 ч. III в течение 5 мин. прибавляют ~540 ч. II при ~65°. Смесь оставляют на ~3 часа при 25—30°, фильтруют и получают 408 ч. неочищ. ХГ V, т. пл. 160—162° (из воды). Из фильтрата выделяют 95 ч. I; обработкой фильтрата 40%-ным NaOH и экстракцией C_6H_6 получают 345 ч. оснований. Действием NaOH на ХГ V выделяют V, т. пл. 60—62° (из бзл.). К смеси ~83,2 ч. II и ~70 ч. III прибавляют ~84 ч. I; т-ра в течение 1 часа поднимается до 53°. Смесь перемешивают 2,5 часа охлаждают до 5° и отфильтровывают 24 ч. ХГ IV. Из фильтрата действием 40%-ного NaOH и экстракцией C_6H_6 выделяют IV, т. пл. 58—60° (из I и петр. эф.). Аналогичными методами из соответствующих исходных в-в получают смесь *трет*-$C_4H_9C_4H_2SCH_2NHOH \cdot HCl$ и (*трет*-$C_4H_9C_4H_2SCH_2)_2NOH \cdot HCl$, смесь $ClC_4H_2SCH_2NHOH \cdot HCl$ и $(ClC_4H_2SCH_2)_2NOH \cdot HCl$. Проведены конденсации III и HCHO с фураном, $(CH_3)_2CO$ и C_6H_5OH. Если указанной конденсацией синтезируют смесь ХГ VI и ХГ VII, то эту смесь обрабатывают NaOH, экстрагируют C_6H_6 свободные VI и VII, выдерживают 2—5 час. при 85—95° и получают вязкое масло, которое при нанесении тонким слоем на дерево или стекло, быстро высыхает. Слоистое стекло, полученное с помощью этой пленки, может быть использовано в произ-ве автомобильных и авиационных ветровых стекол. Пленки могут также использоваться как покрытия для дерева и ткани. Смолы, полученные полимеризацией VI и VII, термопластичны, прозрачны и слегка окрашены в желтый цвет. К смеси ~0,5 моля I и ~0,5 моля II прибавляют ~0,5 моля $NH_2OH \cdot H_2SO_4$, кипятят 30 мин. при 74—84°, охлаждают, обрабатывают NaOH, экстрагируют C_6H_6, из экстракта удаляют C_6H_6, остаток выдерживают 2 часа при 90—95°, наносят на стекло, сушат ~2 час. при т-ре ~100°. Получают твердую пленку, прочно связанную со стеклом.

И. Шалавина

68395 П. **Выделение γ-пиколина из пиколиновой фракции. Арнольд, Гейно** (Způsob isolace γ-pikolinu z pikolinové frakce. Arnold Zdeněk, Hejno Karel). Чехосл. пат. 85823, 15.07.56

К 1000 вес. ч. пиколиновой фракции, содержащей 34—40 вес.% γ-пиколина (I), прибавляют 677,5 вес. ч. $HOOCCOOH \cdot 2H_2O$ (из расчета на 400 *г* I) и 1000 объемн. ч. C_6H_6. После перемешивания, через колонну, снабженную водоотделителем, отгоняют азеотроп C_6H_6 с водой. После окончания дегидратации отгоняют 750 объемн. ч. C_6H_6, добавляют 250 объемн. ч. C_2H_5OH и смеси дают кристаллизоваться при перемешивании. Через 48 час. кристаллы отсасывают и промывают 100 объемн. ч. C_6H_6 и 100 объемн. ч. C_2H_5OH. Получают оксалат I состава 4 I · 5HOOCCOOH, т. пл. 136—138°, выход 67,6—71,6% (теор.). 150 вес. ч. оксалата I вводят в р-р 90 вес. ч. NaOH в 700 ч. воды и через колонну отгоняют азеотроп I с водой, который можно непосредственно окислять в изоникотиновую к-ту. После обычной обработки получают 94—99%-ный I. При использовании оксалата, перекристаллизованного из спирта (т. пл. 139—140,5°), получают I, совершенно чистый по ИК-спектру.

И. Елинек

68396 П. **Получение ароматических замещенных 1,3-диоксанов. Буб, Штейнбринк, Ро** (Verfahren zur Herstellung aromatisch substituerter 1,3-Dioxane. Bub Leopold, Steinbrink Hans, Roh Nikolaus) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 957125, 31.01.57

Примерно 1 моль стирола конденсируют с ~2 молями алифатич. альдегида или соединения, которое в условиях р-ции отщепляет алифатич. альдегид, в присутствии водн. р-ров сильнокислых в-в [(H_2SO_4, HCl, H_3PO_4, $ZnCl_2$, $NaHSO_4$), при т-ре ~60° (в случае применения CH_3CHO (I)]. К 250 *г* 48%-ной H_2SO_4 при 25—40° постепенно прибавляют смесь 250 *г* I и 250 *г* стирола и перемешивают 15 час. без дополнительного нагревания; фракционированием выделяют 242 *г* 2,6-диметил-4-фенил-1,3-диоксана, т. кип. 110—120°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5070, кроме того получают непрореагировавшие исходные в-ва и 70 *г* высококипящих продуктов конденсации. Вместо I можно применять его полимеры. Продукты, полученные конденсацией стирола или α-метилстирола с I, отличаются от продуктов конденсации с CH_2O более приятным запахом и могут являться составными частями парфюмерных композиций. Новые продукты можно применять в качестве р-рителей для пленок и лаков, пластификаторов и мягчителей для резины, а также в качестве полупродуктов для органических синтезов.

М. Старосельская

68397 П. **Получение амидов пиразолонкарбоновых кислот. Хеккендорн** (Verfahren zur Herstellung neuer Pyrazoloncarbonsäureamide. Heckendorn Alfons) [CIBA A.-G.]. Швейц. пат. 313376, 31.05.56

Эфиры пиразол-5-он-3-карбоновой к-ты (I, к-та) или ее 1-алкилзамещ. производных общей ф-лы $CH_2C(O)N(C_{n-1}H_{2n-1})N{=}CCOOR$, где *n* — целое число, предпочтительно 1, а R — низший алкил, вводят в р-цию с первичными алифатич. или алициклич. аминами (II), у которых H_2N-группа связана с группами CH_3—, —CH_2— или >CH—; получают соответствующие амиды I. Эфир I (1 моль) нагревают с II (⩾1 моль) до 60—160° (70—100°) в инертном р-рителе или без него при обычном или повышенном давлении, а в случае II с т. кип. >100° — в вакууме с отгонкой ROH и избытка амина. Примеры II: циклогексиламин, $ClCH_2CH_2NH_2$, $HOCH_2CH_2NH_2$, CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$, *н*-$C_3H_7NH_2$, *н*-$C_4H_9NH_2$, *н*-$C_8H_{17}NH_2$, *н*-$C_{12}H_{25}NH_2$, *втор*-$C_4H_9NH_2$, *изо*-$C_3H_7NH_2$, $CH_3O(CH_2)_3NH_2$. 156 ч. этилового эфира I (III) и 120 ч. *изо*-$C_3H_7NH_2$ нагревают в автоклаве с мешалкой 12 час. до 130—140° при 5—6 *ат*. Продукт растворяют в 1000 ч. воды, обрабатывают активным углем и подкисляют CH_3COOH. Получают изопропиламид I, т-ра разложения >200° (из сп.). Это же в-во получают из метилового эфира I. 156 ч. III и 147 ч. *н*-$C_4H_9NH_2$ (8 час., 75—95°) дают *н*-бутиламид I, т. пл. 246—247° (разл., из сп.). Аналогично из III и CH_3O-

$(CH_2)_3NH_2$ при 110—120° получают γ-метоксипропиламид I, т. разл. 198—201°. 15,6 ч. III и 15 ч. *втор*-C_4H_9-NH_2 нагревают в автоклаве 12 час. до 120—130° и получают *втор*-бутиламид I, т. пл. 211—213° (из сп.). 156 ч. III и 200 ч. циклогексиламина (16 час., 90—100°) дают циклогексиламид I, т. разл. 222—224° (из сп. или CH_3COOH). 156 ч. III и 375 ч. *н*-$C_{12}H_{25}NH_2$ нагревают при перемешивании 24 часа до 85—95°, непрореагировавший амин извлекают петр. эфиром, продукт р-ции кристаллизуют из CH_3COOH, т. пл. 215—220° Из 156 ч. III и 122 ч. $HOCH_2CH_2NH_2$ (24 часа, 90—100°) получают β-оксиэтиламид I, т. пл. 194—196°. Амиды I являются ценными полупродуктами для произ-ва азокрасителей. Б. Дяткин

68398 П. Получение 5-амино-1,2,4-тиодиазолов. Гёрделер, Лаусберг, Бехларс, Линден (Verfahren zur Herstellung von 5-Amino-1,2,4-thiodiazolen. Goerdeler Joachim, Lausberg Marianne, geb. Willig, Bechlars Franz, Linden Paul) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 959191, 28.02.57.

Доп. к пат. ФРГ 842346. 3-замещенные 5-амино-1,2,4-тиодиазолы общей ф-лы $\overline{SC(NH_2)=NC(A)=N}$ (I), где A — RO, RS или R_2N (R — алкил, арил или аралкил), получают из соответствующих производных изомочевины (II) общей ф-лы $AC(=NH)NH_2$, изотиомочевины (III) или гуанидина р-цией их со свободным роданом, их N-галогенидов с неорганич. роданидами или их солей с галоидами, щелочами и роданидами в соответствующих р-рителях. 12,3 *г* N-хлорпроизводного II (R — C_2H_5) (из хлоргидрата изомочевины и гипохлорита, т. пл. 4,5°) в 200 *мл* CH_3OH обрабатывают 8,1 *г* сухого растертого NaSCN, фильтруют от NaCl и кипятят р-р 2 часа. После упаривания р-рителя остаток экстрагируют эфиром и после отгонки р-рителя получают I (A — C_2H_5O), выход 45%, т. пл. 103—105,5° (из CCl_4). Аналогично из N-хлорпроизводного II (R — C_6H_5), т. пл. 135—136°, получают I (A — C_6H_5O) с т. пл. 139,5—140,5° (разл., из бзл.), выход 88%. К р-ру 115 *г* бромгидрата III (R — C_2H_5) и 60 *г* безводн. NaSCN в 500 *мл* CH_3OH прибавляют при перемешивании и т-ре —5° р-р 65 *г* CH_3ONa в CH_3OH и одновременно 96 *г* Br_2 в течение 70—80 мин., имея все время избыток CH_3ONa, смесь оставляют на 1 час при ~20°, фильтруют и упаривают в вакууме. Остаток соединяют с осадком на фильтре, промывают водой и кристаллизуют из воды с активным C, получая 70 *г* (70%) бесцветного I (A — C_2H_5S), т. пл. 96,5—97°. Из хлоргидрата III (R — $C_6H_5CH_2$); аналогично получают I (A — $C_6H_5CH_2S$), выход 74%, т. пл. 108° (из разб. CH_3OH), из 21 *г* хлоргидрата N,N-дибензилгуанидина и 15 *г* KSCN получают I [A — $(C_6H_5CH_2)_2N$], выход 56%, т. пл. 132° (из разб. CH_3COOH), и из нитрата N,N-дифенилгуанидина получают I [A — $(C_6H_5)_2N$], выход 63%, т. пл. ~ 260°. К 2 *г* III (R — $C_6H_5CH_2$), взмученным в 35 *мл* C_6H_6, прибавляют по каплям в виде 0,5 *н*-бензольного р-ра 80% теоретически потребного кол-ва диродана, фильтруют, упаривают фильтрат до 10 *мл* и осаждают 25 *мл* лигроина I (A — $C_6H_5CH_2S$) выход 75% (на дироданд). Аналогично из нитрата N,N-диметилгуанидина, переводимого рассчитанным кол-вом CH_3ONa в основание, получают I [A — $(CH_3)_2N$], т. пл. 161° (из бзл. или воды). В-ва являются полупродуктами для красителей и фармацевтич. препаратов. В. Оноприенко

См. также: Полифосфорная к-та, применение в органич. синтезе 67435. Теломеризация, обзор 67445. Ацетиленовые углеводороды, синтез 67436. Ацетилен, гидратация 67588. Бутадиен-1,3, анализ 67355. Виниловые эфиры, синтез 67449. Карбоновые к-ты, синтез 67463. Р-ция Коновалова, обзор 67453. Альдегиды, определение 67338, 67346. Органич. к-ты, идентификация 67339—67341. Гексахлорциклогексан, произ-во 68595—68598. *О*-Хинон, окисление 67433. Трихлорбензол, гидролиз 67461. Ацетанилид, нитрование 67479. Диазосоединения, прямое получение 67492. Хлорбензолы, применение 68577. Гексахлорбензол, произ-во 68607. Трихлординитробензолы, произ-во 68608. Фенилнатрий, непрерывное получение 67552. Нафталин, алкилирование 67498. Кремнийорганич. соед. 67558—67564. Индол, получение 67515

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

68399. Чехословацкая промышленность красителей. Брок (Industria cehoslovacă de coloranţi. Brock Frantisek), Ind. textila, 1957, 8, № 7, 310—312 (рум.)

Обзор. В. Уфимцев

68400. Пентаметиновые (пиридиновые) красители. Григорьева Н. Е., Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1957, 95, Тр. Хим. фак. и Н.-и. ин-та химии ХГУ, 18, 207—230

Обзор по вопросам синтеза и превращения пентаметиновых (пиридиновых) красителей. Библ. 44 назв. А. Вавилова

68401. Исследования индигоидных красителей. Часть XXI. 1,8-нафтапентиофен-фенантрен-индиго. Датта, Рой (Studies in indigoid dyes. Part XXI. 1 : 8-naphthapenthiophene-phenanathrene-indigos. Dutta Paresh Chandra, Roy Sunil Kumar), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 9, 660—662 (англ.)

Из фенантренхинона (I) или его производных и 1,8-нафтоксипентиофена (II) синтезированы 1,8-нафтапентиофен-9-фенантрен-индигоидные красители; окраска их оказалась глубже окраски изомерных красителей производных нафтокситиофена. Р-ры 1,04 *г* I в 25 *мл* горячей CH_3COOH и 1 *г* II в 20 *мл* горячей CH_3COOH после пропускания CO_2 для удаления воздуха смешивают, продолжая пропускать CO_2, прибавляют 2 *мл* конц. HCl и кипятят 30 мин., из горячей смеси отфильтровывают осадок, промывают CH_3COOH и спиртом, получают 1,8-нафтапентиофен-9′-фенантрен-индиго (III), т. пл. >300° (из $C_6H_5NO_2$), $\lambda_{макс.}$ (в ксилоле) 590 *мμ*. Из II и производных I синтезированы соответствующие производные III (указаны заместитель и его положение в фенантреновом ядре и максимум поглощения в ксилоле в *мμ*): 2′-нитро, 625; 4′-нитро, 625; 2′-бром, 620; 2′-амино, 620; 2′,7′-динитро, 630. III и его производные имеют т. пл. >300°, плохо растворяются в щел. гидросульфитном р-ре и потому непригодны в качестве кубовых красителей. 2,3-нафтатиофен-9′-фенантрен-индиго (IV), $\lambda_{макс}$ (в ксилоле) 575 *мμ*; 2′-нитро-IV, 580 *мμ*; 4′-нитро-IV, 570 *мμ*; 2′,7′-динитро-IV, 575 *мμ*. Часть XX см. РЖХим, 1958, 40654. В. Уфимцев

68402. Светостойкие прямые красители «Сатурн», выпускаемый в Чехословакии. Гуань, Жанькуа, 1956, № 11, 456 (кит.)

68403. Прямые красители для хлопка. Часть I. Хроматографический метод очистки и кристаллизации конго красного, бензопурпурина 4В и хризофенина G. Горе, Унни, Венкатараман (Direct cotton dyes: Part I. Chromatographic purification and crystallization of Congo Red, benzopurpurine 4B and chrysophenine G. Gore T. S., Unni M. K., Venkataraman K.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B—C) 15, № 11, 618—626 (англ.)

После критич. обзора существующих методов получения прямых красителей в аналитич. чистом виде описывается хроматографич. метод очистки и кристаллизации 3 прямых красителей (хризофенина G, бензопурпурина 4B и конго красного). Библ. 22 назв.

О. Голосенко

68404 С. **Реактивы. Анилиновый синий, растворимый в спирте** (Anilinová modř rozpustná v lihu). Чехосл. стандарт 686939, 1957

68405 С. **Реактивы. Анилиновый синий, растворимый в воде.** (Anilinová modř rozpustná ve vodě). Чехосл. стандарт 686940, 1957

68406 С. **Реактивы. Толуиленовый синий.** (Toluylenová modř). Чехосл. стандарт 686994, 1957

68407 П. **Моноазокрасители и способ их получения** (Colorants monoazoi ques et leur procédé de production) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1111523, 1.03.56

Моноазокрасители общей ф-лы (I) (R — остаток бензольного ряда, не содержащий карбоксильных или сульфогрупп; R′ — замещ. или незамещ. алкил) получают сочетанием диазосоединений бензольного ряда, содержащих в орто-положении к диазогруппе группу, образующую металлич. комплексы, и не содержащих карбоксильных или сульфогрупп, неспособных к комплексообразованию, с 1-алкилсульфониламино-7-нафтолами, после чего полученные I можно превратить непосредственно или на окрашенном материале в металлич. комплексы. Патентуются также смешанные комплексы, получаемые при обработке металлотдающими реагентами смесей I с другими металлизуемыми азокрасителями. I пригодны для крашения шерстяных волокон (ШВ) по однохромовому способу, а их Cr-комплексы для крашения ШВ из нейтр. или слабокислой ванны, а также для крашения других животных волокон, кожи, а также полиамидных и полиуретановых волокон. Окраски обладают хорошими до очень хороших прочностями. Р-р 14,4 ч. 4-хлор-2-аминофенола (II) в 200 ч. воды и 25 ч. 35%-ной HCl диазотируют при 5° р-ром 7,6 ч. $NaNO_2$ в 20 ч. воды, размешивают 1 час, нейтрализуют $NaHCO_3$ и при 0°—5° приливают к р-ру 26 ч. 1-метилсульфониламинно-7-нафтола (III) в 150 ч. воды, 4 ч. NaOH и 20 ч. соды (сочетание можно ускорить прибавлением 20 ч. пиридина); отфильтровывают и промывают 20%-ным р-ром соды и 5%-ным р-ром NaCl; Cr-комплекс красителя II → III, окрашивает ШВ в сине-серый цвет. Полученный краситель II → III растворяют в 2000 ч. очень горячей воды, прибавляют 120 ч. р-ра $CrNH_4$-оксалата, содержащего 2,6% Cr (для его получения 717 ч. $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ и 235 ч. щавелевой к-ты растворяют в 3000 ч. воды, кипятят 30 мин., доводят прибавлением NH_4OH до pH 8,5 и водой до 4000 объемн. ч.), кипятят 10 час., высаливают 100 ч. NaCl и отфильтровывают Cr-комплекс II → III, окрашивающий ШВ в серо-синий цвет. Полученный краситель II → III растворяют при кипении в 2000 ч. воды, прибавляют 115 ч. р-ра Co-соли, содержащего 2,95% Co (для его получения 281 ч. кристаллич. $CoSO_4$ растворяют в 1000 ч. воды, прибавляют конц. NH_4OH в таком кол-ве, чтобы выделившийся осадок вновь перешел в р-р, пропускают ~ 60 мин. сильную струю воздуха и доводят водой до 2000 ч.), спустя короткое время высаливают 100 ч. NaCl и отфильтровывают Co-комплекс II → III, окрашивающий ШВ в темный красновато-синий цвет. Приведены примеры получения аналогичных красителей (указаны состав красителя и цвет окраски ШВ его Cr-комплексом): II → 1-пропилсульфониламино-7-нафтол, сине-серый; II → 1-(β-хлорэтилсульфониламино)-7-нафтол, нейтр. серый.

В. Уфимцев

68408 П. **Способ получения коричневых красителей для кожи. Боссар, Рединг** (Verfahren zur Herstellung von braunen Lederfarbstoffen. Bossard Werner, Reding Marcel) [J. R. Geigy A.-G.]. Пат. ФРГ 950227, 4.10.56

Коричневые красители для кожи общей ф-лы (I) (A — незамещ. или метилзамещ. *n*-фениленовый остаток; один X — H, другой X — H или CH_3; У — простая связь или —NH—CO— или —NH—CO—NH— мостик; $C_{10}H_5$ — остаток нафталинового ядра) получают из моноазокрасителя 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислота (II) → резорцин (III) сочетанием его в щел. р-ре с одной стороны с эквимолекулярным кол-вом диазотированной нафтиламиндисульфокислоты, а с другой — с половиной эквимолекулярного кол-ва бисдиазотированного незамещ. или метилзамещ. 4,4′-диаминодифенила, 4,4′-диаминобензанилида или 4,4′-диаминодифенилмочевины, которые в свою очередь с другой стороны подвергнуты сочетанию в пара-положение к оксигруппе 2-оксибензойной к-ты. Р-р 31,9 ч. II в 100 ч. воды и 2,8 ч. NaOH смешивают с 6,9 ч. $NaNO_2$ и при 0°—5° выливают на 30 ч. конц. HCl, диазосуспензию приливают к р-ру 10 ч. III в 100 ч. воды и 10 ч. NaOH; к коричневому р-ру моноазокрасителя прибавляют 10 ч. NaOH и диазораствор из 30,3 ч. 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислоты (IV), размешивают несколько часов и получают р-р дисазокрасителя. Бисдиазотируют 18,4 ч. бензидина (V) и в присутствии 30 ч. соды сочетают с одной стороны с 14,3 ч. салициловой к-ты (VI), а затем приливают к вышеупомянутому р-ру дисазокрасителя, по окончании сочетания высаливают 250 ч. NaCl и отфильтровывают тетракисазокраситель IV → (II → III) ← V → VI, окрашивающий хромовую кожу в коричневый цвет. Приведены примеры получения аналогичных красителей следующего состава: 2-нафтиламин-3,6 (или 4,7 или 5,7)-дисульфокислота → → (II → III) ← V → VI; 2-нафтиламин-4,8-дисульфокислота (VII) → (II → III) ← V → VI; VII → (II → III) → 4,4-диамино-3,3′-диметилдифенил (или 4,4′-диаминобензанилид или 4,4′-диаминодифенилмочевина) → VI (или 2-окси-3-метилбензойная к-та или 2-окси-4-метилбензойная к-та); 1-нафтиламин-3,6-дисульфокислота → →(II → III) ← V → VI; 1-нафтиламин-3,8 (или 4,6, 4,7, 4,8 или 5,7)-дисульфокислота → (II → III) ← V (или другие вышеуказанные 4,4′-диаминодифенильные соединения) → VI. Полученные красители окрашивают кожу в коричневые или темно-коричневые цвета с очень хорошей прочностью к кислотным обработкам.

В. Уфимцев

68409 П. **Способ получения металлизуемых азокрасителей, а также их комплексов с тяжелыми металлами. Аккерман** (Förfarande för framställning av metalliserbara azofärgämnen samt komplexa tungmetallföreningar därav. Aekermann H.) [J. R. Geigy A.-G.]. Шведск. пат. 153714, 13.03.56

Металлизуемые азокрасители, а также их комплексы с тяжелыми металлами получают диазотированием ароматич. амина, содержащего в орто-положении к аминогруппе комплексообразующую группу или заместитель, превращающийся в эту группу, последующим сочетанием с производным 2-нафтиламина, сочетающимся в положении 1 и содержащим в аминогруппе органич. остаток, способный участвовать в

комплексообразовании, и обработкой непосредственно или на волокне металлотдающим реагентом. В частности патентуются: а) применение в качестве азосоставляющей производных 2-фениламинонафталина, содержащих в бензольном ядре карбоксильную группу в орто-положении к аминогруппе; б) применение отрицательно замещ. диазосоставляющих, предпочтительно нитрованных диазоокисей бензольного ряда; в) применение для комплексообразования Cr-отдающих реагентов. Полученные красители и их Cr- и Co-комплексы пригодны для крашения природных и синтетич. полипептидных волокон в зеленовато-синий, зеленый, желто-зеленый и оливковый цвета, а в форме комплексов — также для окраски прядильных р-ров и пленок эфиров целлюлозы. 18,7 вес. ч. 2-аминофенол-4-метилсульфона (I) диазотируют 6,9 вес. ч. $NaNO_2$ в смеси 150 вес. ч. лед. CH_3COOH и 17 вес. ч. конц. HCl, диазораствор приливают к суспензии 27,6 вес. ч. 2-(2′-карбоксифениламино)-нафталина (II) в 100 вес. ч. лед. CH_3COOH, размешивают при 40—50° до окончания сочетания, разбавляют водой, фильтруют и промывают горячей водой, получают краситель I → II, окрашивающий шерстяные волокна (ШВ) по однохромовому способу в чистый желтовато-зеленый цвет. 23,2 вес. ч. 5-нитро-2-аминофенол-4-метилсульфона (III) растворяют в 100 вес. ч. воды и 10 объемн. ч. 10 н. NaOH, прибавляют 6,9 вес. ч. $NaNO_2$ и приливают по каплям к р-ру 31 вес. ч. 2-нафталинсульфокислоты в 200 вес. ч. воды. Полученную суспензию приливают к 27,6 вес. ч. II в 200 вес. ч. лед. CH_3COOH и размешивают при 70—80°, краситель отфильтровывают, промывают CH_3COOH, затем горячей водой, сушат, растворяют в смеси 20 объемн. ч. 10 н. NaOH в 400 вес. ч. этиленгликоля, прибавляют 28 вес. ч. Cr-ацетата (= 5,72 вес. ч. Cr) и нагревают при 120—125° до окончания р-ции, выливают в р-р NaCl и фильтруют, получают Cr-комплекс красителя III → II, окрашивающий ШВ в яркий зеленый цвет. Приведены примеры получения аналогичных комплексов красителей (указаны состав красителя, комплексообразующий металл и цвет окраски комплексом ШВ): III → 2-(2′-карбокси-5′-хлорфениламино)-нафталин (IV), Cr, зеленый; 5-нитро-4-хлор-2-аминофенол (V) → II, Cr, зеленый; 2,5-диметоксианилин-4-метилсульфон → II, Cr, синевато-зеленый; III → → II, Co, оливково-зеленый; 2-аминофенол-4-(сульфэтиланилид-4′-сульфокислота) → II, Cr, зеленый. Приведены аналогичные Cr-комплексы красителей (указаны состав красителя и цвет окраски его Cr-комплексом ШВ): 4-нитро-2-аминофенол (VI) → II, зеленый; 4,6-динитро-2-аминофенол → II, желтовато-зеленый; 2-аминофенол-4-фенилсульфон-3′-сульфамид → II, зеленый; III → 2-(2′-карбокси-4′-ацетиламинофениламино)-нафталин, зеленый (с последующим хромированием на волокне); 5-нитро-2-аминофенол (VII) → 2-(2′-ацетиламино- 4′- метилсульфонилфениламино)- нафталин (VIII), Cr, серо-зеленый; VII → 2-(2′-амино-4′-метилсульфонилфениламино)-нафталин (IX), Cr, серо-зеленый; VII → 2-(2′-карбоксифениламино)-нафталин-6-сульфокислота, зеленый; V → 2-(β-аминоэтиламино)-нафталин, синевато-зеленый; V → 2-(β-карбоксиэтиламино)-нафталин, синевато-зеленый; 6-нитро-2-аминофенол → II, зеленый; 2-аминофенол-4-сульфо-(3′-хлоранилид) → II, зеленый; VI → IX, серо-зеленый; VI → VIII, серо-зеленый; 5-нитро-2-аминофенол-4-этилсульфон → → IV, желтовато-зеленый; 4,6-динитро-2-аминофенол → → 2-(β-карбоксиэтиламино)-нафталин, зеленый; VII → → 2-(β-аминоэтиламино)-нафталин, синевато-зеленый; 2-аминофенол-4-сульфэтиланилид-3′- сульфамид → III, (Co-комплекс, зеленый); VII → 2-(2′-карбоксифениламино)-нафталин-7-сульфокислота, зеленый; метиловый эфир антраниловой к-ты → II, сине-зеленый; 5-нитро-2-аминобензойная к-та → II, сине-зеленый; I → 2-(β-оксиэтиламино)-нафталин (X), сине-зеленый; III → X, сине-зеленый; III → 2-(2′-толилсульфамидо-4′-метилсульфонилфениламино)-нафталин, оливково-серый; VII → 2-(2′- метилсульфамидо-4′- метилсульфонилфениламино)-нафталин, оливково-серый. В. Уфимцев

68410 П. Кобальтсодержащие азокрасители и их получение (Colorants azoïques cobaltifères et leur préparation) [CIBA (Soc. An.)]. Франц. пат. 1115426, 24.04.56

Co-содержащие комплексы азокрасителей, состоящие из 1 атома Co и смеси 1 моля *o*-окси-*o*′-аминомоноазокрасителя и 1 моля *o,o*′-диоксимоноазокрасителя, не содержащих карбоксильных и сульфогрупп и содержащих в большинстве случаев сульфамидные и сульфоновые группы, получают обработкой указанных моноазокрасителей Co-отдающими реагентами. В частности, патентуется применение *o*-окси-*o*′-аминомоноазокрасителей общей ф-лы (I) (R — H, Cl или нитрогруппа), напр., красителя 2-амино-5-нитрофенол (II) → 2-нафтиламин (III), и *o,o*′-диоксимоноазокрасителей общей ф-лы HO—R′—N=N—CH($COCH_3$)—CONH—R″ (R′ и R″ — остатки бензольного ряда, не содержащие карбоксильных и сульфогрупп; оксигруппа находится в орто-положении к азогруппе). Co-содержащие красители пригодны для крашения N-содержащих волокон, напр., шерсти (ШВ) или суперполиамидных, из слабощел., нейтр. или слабокислой ванны и дают ровные окраски с хорошими прочностями к свету и очень хорошими — к стирке, валке и трению. В 300 ч. воды при 80° растворяют 3,08 ч. красителя II → III, 4,25 ч. красителя метиламид 2-аминофенол-4-сульфокислоты (IVa; к-та — IV) → *o*-хлорацетоацетанилид (V) и 20 объемн. ч. 2 н. NaOH, прибавляют 20 ч. р-ра $CoSO_4$, содержащего 3,25% Co, и размешивают 30 мин. при 80—85°, по окончании р-ции высаливанием NaCl и нейтр-цией CH_3COOH выделяют Co-комплекс смеси этих красителей, окрашивающий ШВ в интенсивный зеленый цвет. Аналогично получают Co-комплексы следующих красителей (указаны состав исходных красителей и цвет окраски ШВ Co-комплексом): II → III и изопропиламид IV (IVб) → V, зеленый; II → → III и 4-нитро-2-аминофенол → 1-(3′-сульфамидофенил)-3-метилпиразолон-5, оливковый; II → III и амид IV (IVв) → 1-(4′-хлорфенил)-3-метилпиразолон-5, оливково-серый; II → III и IVa → 1-фенил-3-метилпиразолон-5 (VI), оливковый; II → III и IVв → β-нафтол (VII), сине-фиолетовый; II → III и 2-аминофенол-5-сульфамид → 5,8-дихлор-1-нафтол, синий; II → III и 4-хлор-2-аминофенол-5-сульфометиламид → VII, синий; II → III и 4-нитро-2-аминофенол-6-сульфамид → *n*-крезол, серо-оливковый; II → III и IVв → 2-нафтол-6-сульфанилид, сероватый сине-фиолетовый; II → III и IVв → V, желтоватый оливково-зеленый; II → III и IVв → VI, коричнево-оливковый; II → 2-фениламинонафталин и IVб → ацетоацетанилид (VIII), зеленый; II → 6-метокси-2-нафтиламин и IVб → VIII, зеленый. Приведены пример получения Co-комплекса II → III и 2-аминофенол-4-сульфокислота → VIII, зеленый, и пример крашения ШВ Co-комплексом II → III и IVб → V. В. Уфимцев

68411 П. Красители (Matières colorantes nouvelles) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Франц. пат. 1110236, 9.02.56

Антрапиримидиновые красители, отвечающие в форме свободной к-ты общей ф-ле (I) (R — остаток анилина, содержащий в пара-положении циклогексил или алкил с 4—12 атомами C или конденсированный с ядром в положениях 3,4; R′ — α-нафтил, β-нафтил, *n*-фе-

нилфенил или *n*-феноксифенил; $n > 1$), получают сульфированием соединения ф-лы **I**, но без сульфогруппы ($n = 0$). В частности, патентуется в качестве красителя 6-*n*-*н*-бутиланилино-2-*n*-фенилфенил-1′,9′-антрапиримидиндисульфокислота (**II**) и ее соли. **I** ($n \geqslant 1$) окрашивают из нейтр. или слабокислой ванны шерстяные волокна (ШВ) в яркие алые и красные цвета с очень хорошими прочностями к стирке, валке, поту и свету. 20 ч. 6-*n*-*н*-бутиланилино-2-*n*-фенилфенил-1,9′-антрапиримидина (т. пл. 203—204°; получен конденсацией *n*-*н*-бутиланилина с 6-хлор- или 6-бром-2-*n*-фенилфенил-1′,9′-антрапиримидином) при 20° растворяют в 280 ч. 100%-ной H_2SO_4, приливают при размешивании при 20° 192 ч. 20%-ного олеума и размешивают $\sim$ 1 час до полного растворения пробы в воде при 35°, выливают в 1500 ч. воды со льдом, отфильтровывают краситель, суспендируют в 10%-ном р-ре NaCl, подщелачивают содой, отфильтровывают и промывают 10%-ным р-ром NaCl краситель, являющийся Na-солью II и окрашивающий ШВ в алый цвет. Описано получение аналогичных красителей (в скобках указан цвет окраски ШВ): из 20 ч. 6-*n*-*н*-бутиланилино-2-β-нафтил-1′,9′-антрапиримидина, т. пл. 212—213°, 276 ч. 100%-ной H_2SO_4 и 96 ч. 20%-ного олеума (алый); из 20 ч. 6-*n*-*н*-бутиланилино-2-*n*-феноксифенил-1′,9′-антрапиримидина, т. пл. 158—159°, 370 ч. 100%-ной H_2SO_4 и 90 ч. 20%-ного олеума (яркий алый); из 20 ч. 6-*n*-циклогексиланилино-2-*n*-фенилфенил-1′,9′-антрапиримидина, т. пл. 204—205°, 280 ч. 100%-ной H_2SO_4 и 100 ч. 20%-ного олеума (яркий алый). Аналогичные алые красители получены также из 6-*n*-*н*-октиланилино-2-*n*-фенилфенил-1′,9′-антрапиримидина или 6-(арилтетрагидро-β-нафтиламино)-2-*n*-фенилфенил-1′,9′-антрапиримидина. В. Уфимцев

68412 П. **Синтез ванадий-порфирина. Боннер** (Synthesis of novel vanadium porphyrin. Bonner Willard H., Jr), [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2740794, 3.04.56

Для получения V-тетрафенилпорфирина ф-лы (**I**) кипятят смесь небольшого кол-ва V_2O_5 и большого кол-ва HCl (к-ты), прибавляют насыщ. алифатич. спирт с 1—4 атомами C и кипятят до появления прозрачной яркой темно-синей окраски р-ра, устанавливают на pH 6—7 и отделяют образовавшийся осадок в отсутствие воздуха. Осадок смешивают с нафталином и тетрафенилпорфирином, взятых в соотношении $\geqslant$ 6 : 1 (6—30 : 1), кипятят до образования ярко-красного плава, смешивают с дистил. водой и отделяют твердую часть. Из твердой части CH_3OH или ацетоном извлекают нафталин, остаток обрабатывают $CHCl_3$, из экстракта удаляют р-ритель, полученный остаток фракционно обрабатывают низкокипящим ароматич. углеводородом, отделяют р-р, а твердый остаток возгоняют при 443—471° в высоком вакууме для выделения **I**. 10 ч. V_2O_5 и 50 ч. конц. HCl кипятят 15 мин., прибавляют 2 ч. спирта и кипятят еще 20 мин., при этом окраска из темно-красной через ярко-зеленую превращается в яркую темно-синюю (без зеленого оттенка). Прибавляют насыщ. водн. р-р соды до pH 6—7, осадок отфильтровывают и промывают 2 × 50 ч. дистил. воды и 2 × 25 ч. абс. спирта. Осадок сушат и, по возможности в отсутствие воздуха, удаляют с фильтра, смешивают с 30—80 ч. нафталина и 5 ч. тетрафенилпорфирина, кипятят при $\sim$ 217°, красный плав при размешивании выливают на $\sim$ 500 ч. дистил. воды, гранулированный остаток отфильтровывают и $\sim$ 3—6 час. извлекают в аппарате Сокслета спиртом или ацетоном для удаления нафталина. Остаток аналогично извлекают $CHCl_3$, из экстракта удаляют р-ритель, из полученного остатка извлекают C_6H_6 примеси, после чего возгонкой остатка при 471°/1 μ выделяют **I**, выход 70%, темные красно-фиолетовые октаэдры, т. пл. > 460°. **I** может быть пригоден в качестве буферного в-ва, красителя для нефтепродуктов, инсектицида и для аналитич. целей. В. Уфимцев

См. также: Столетие синтетич. красителей 66437. О спектрах поглощения некоторых красителей в смешанных растворителях 66554. Хиноны; синтез красителей для ацетилцеллюлозы из 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона и хлоранила 67518.

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

68413. **Актуальные теоретические вопросы изучения лекарственных препаратов. Сообщение 2. Надор** (Aktuelle theoretische Fragen der Arzneimittelforschung. (2. Mitt.). Nádor K.), Pharmaz. Ind., 1956, 18, № 12, 555—558 (нем.)

Обсуждаются вопросы электронной интерпретации биологич. эффекта соединений типа ацетилхолина, четвертичных тропеинов, изостерных соединений применительно к фармакохимии. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 33505. О. Магидсон

68414. **Электроника в фармацевтической промышленности. Небе** (Die Elektronik in der pharmazeutischen Industrie. Nebe E.), Pharmaz. Ind., 1956, 18, № 9, 382—383 (нем.)

Описано определение электропроводности, pH и диэлектрич. постоянной, в качестве быстрых и точных методов для исследования малых кол-в в-в в современной фармацевтич. практике. Ю. Вендельштейн

68415. **Применение активного угля для удаления бактерий и пирогенных веществ из жидкостей. Сереми, Риго** (Az aktív szénpor felhasználása a folyadékokban lévő baktériumok és pirogén hatású anyagok eltávolítására. Szerémi Katalin, Rigó László), Acta pharmac. hung., 1957, 27, № 1—2, 45—52 (венг.; рез. нем.)

Проведено испытание угля, описанного в Венгерской фармакопее V и вновь изготовленного «Carbo hyperactivatus» (**I**) для очистки глюкозных сиропов. Установлено, что **I** обладает большей активностью. Разработан метод получения стерильных р-ров глюкозы в условиях провинциальных аптек. При этом указывается, что перед фильтрованием р-ров на фильтре Зейтца необходимо производить удаление пирогенных в-в указанным методом. Из резюме автора

68416. **Пиридазин в синтезе лекарственных препаратов. Друэ** (Pyridazine in der Arzneimittelsynthese. Druey J.), Angew. Chem., 1958, 70, № 1, 5—13, 1—11 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Библ. 37 назв. П. С.

68417. **О литиевом производном сульфадиазина. Долик, Сарфати** (Sur le derivé lithinique de la sulfadiazine. Dolique R., Sarfati Ch.), Trav. Soc. pharmac. Montpellier, 1956, 16, № 3, 123—130 (франц.)

Изучены свойства (плотность, коэф. рефракции, вязкость) литийсульфадиазина (I) и приведен способ его получения. Свойства I: бесцветные кристаллы, стойкие при 20° (хранение в течение 3 лет их не изменило), но водн. р-ры нельзя сохранять на воздухе и свету дольше одной недели. Т-ра плавления безводн. I 226—228°. Его ф-ла: $H_2N—C_6H_4—SO_2—N(Li)—C_4H_3N_2 \cdot H_2O$. Приведены данные растворимости, вязкости и коэф. рефракции для I при разных т-рах. Л. Михельсон

68418. **Некоторые новые антиконвульсанты. Спроулс** (Quelques depresseurs nouveaux. Sprowls Joseph B.), Nouveautés méd., 1956, 5, № 4, 179—183 (франц.)

Описано физиологич. действие, его продолжительность и ряд специфич. свойств производных пропандиола-1,2 и замещ. в положении 2 пропандиолов-1,3, их эфиров и производных: мефенезина, прендрола (2,2-диэтилпропандиола-1,3), мепробамата (дикарбамата 2-метил-2-*н*-пропилпропандиола-1,3) и диметилана, близкого по строению и свойствам к мепробамату. Ю. Вендельштейн

68419. **Предварительные опыты по разделению барбитуратов при помощи электрофореза. Кало, Мариани, Мариани-Марелли** (Prove preliminari di separazione dei barbiturici per mezzo della jonoforesi. Caló A., Mariani A., Mariani-Marelli Olga), Rend. Ist. super. sanità, 1957, 20, № 7—8, 811—815 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Изучена возможность разделения некоторых барбитуратов (веронала, люминала, проминала, амитала, секонала, нембутала, пентотала Na, фанодорма, эвипана и медомина) методом электрофореза на бумаге. Наилучшие результаты получены при использовании бумаги Шлейхер и Шюлль 2045 *в*, пропитанной буферным р-ром Бриттона с pH 9, при напряженности 6—7 *в/см* и продолжительности электрофореза 12—14 час. Описанным способом осуществлено отделение фанодорма, эвипана и медомина (содержащих циклогексенильные и циклогептенильные группы) от барбитуратов, содержащих другие заместители, но полного разделения последних не достигнуто. Т. Леви

68420. **Уменьшение скорости распада аденозинтрифосфорной кислоты. Рейфф, Кирххоф** (Versuche zur Verringerung der Zerfallsgeschwindigkeit der Adenosintriphosphorsäure. Reiff F., Kirchhoff H.), Arzneimittel — Forsch., 1956, 6, № 10, 598—601 (нем.; рез. англ.)

Исследования показали, что аденозинтрифосфорная к-та (I) и ее Na-соль распадаются в процессе хранения с образованием ортофосфорной, аденозиндифосфорной и аденозинмонофосфорной к-т. Скорость распада (СР) в водн. р-рах значительно выше СР твердых солей, напр., средний прирост для р-ра Na-соли I составляет 2,88% при 20° и 5,07% при 35°. Исследования влияния pH р-ра на СР (в пределах pH 6,3—11,9) показали значительно большую устойчивость р-ров при pH 10—11. Ю. Вендельштейн

68421. **Об устойчивости галеновых препаратов. Финхольт** (Galeniska beredningars hållbarnet. Finholt Per), Farmac. revy, 1956, 55, № 8, 139—144; № 9, 155—161 (шведск.)

Обзор важнейших хим. процессов, возникающих при хранении галеновых препаратов (гидролитич. расщепление, окисление, восстановление, образование рацематов), механизма и кинетики этих р-ций и их влияния на устойчивость препаратов. М. Старосельская

68422. **Предложение о получении гомеопатических настоек из свежих растений для новой гомеопатической фармакопеи. Швабе, Херцог** (Ein Vorschlag zur Herstellung homöopathischer Frischpflanzentinkturen für das neue Homöopathische Arzneibuch. Schwabe Wolfgang, Herzog M.), Dtsch. Apoth.-Zrg, 1956, 96, № 32, 736—738 (нем.)

Предлагается для каждого растения установить нормы влажности и сухого в-ва и при приготовлении первичной настойки из свежих растений делать пересчет на установленные нормы и брать соответственное кол-во 95%-ного спирта. О. Магидсон

68423. **Конопля-*Cannabis*. Обзор применения в народной медицине. Кабелик** (Konopí-*Cannabis*. Déjinný přehled léčebného účinu. Kabelík Jan), Acta Univ. palack. olomuc., 1955, № 6, 31—41 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Обзор применения конопляных верхушек и семени конопли по прежним данным и в современной фармакологии показывает, что современной медициной забыты антибиотич. и аналыетич. действия конопли, широко использовавшиеся ранее народной медициной. Наркотич. действием, аналогичным гашишу, чехословацкая конопля не обладает. Ю. Вендельштейн

68424. **Новые результаты в области фармакогностических исследований. Вестерлинг** (Nyare farmakognostiska forskningsresultat. Westerling Rune), Farmac. revy, 1956, 55, № 7, 113—122 (шведск.)

Выдержки из докладов и дискуссий на сессии по медицинским растениям при Международной фармацевтич. федерации с участием более сорока представителей Бельгии, Египта, Финляндии, Франции, Индии, Югославии, Нидерландов, Швеции, Великобритании, Турции, Германии и США. М. Старосельская

68425. **О несовместимости. Общая часть. Специальная часть, включающая новые лекарственные средства. Кох** (Inkompatibilitäten. Spezieller Teil mit Berücksichtigung neuer Arzneimittel. Koch Konrad), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1956, 96, № 33, 754—756; № 34, 774—776; № 35, 794—796 (нем.)

Приведены физ.-хим. свойства и несовместимости загущающих материалов (гуммиарабика, траганта, алгината Na, агар-агара, пектиновых в-в и синтетич. эфиров целлюлозы, коллидона и полиэтиленгликолей) алкалоидов и подобных им в-в (колеина, *d*-тубокурарина, атропина, гиосциамина, скополамина, алкалоидов спорыньи, адреналина и адренохрома), глюкозидов (дигиталина, дигитоксина, сапонина и синтетич. половых гормонов), витаминов A, D, K, B_1, B_2, C, токоферола, пиридоксина, амида никотиновой к-ты и пантотеновой к-ты. Ю. Вендельштейн

68426. **Токоферолы. Блезо, Мелье** (Les tocophérols. Blaizot P., Mellier M.-T., Mlle), Oléagineux, 1956, 11, № 10, 645—650 (франц.)

Описан синтез токоферолов из алкилированного гидрохинона и галоидных производных фитола, получение последнего из крапивы и синтетически из хлорофилла и гексагидропсевдоионона, приведены физ. и хим. свойства и международный стандарт витамина E, особенности производных токоферолов, методы идентификации и колич. определения: окислением $FeCl_3$ в спирт. р-ре, окислением $AuCl_3$, HNO_3, $K_3Fe(CN)_6$, физ. и биологич. методы определения и новейшие данные о физиологич. действии токоферолов. Ю. В.

68427. **Исследование антиоксидантов для витамина A в рыбьем жире. III. Противоокислительные свойства алкилкрезолов. Каваи, Симидзу, Тиба** (Kawai Tomohiko, Shimizu Tsunekazu, Chiba Hisae), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 6, 660—665 (японск.; рез. англ.)

Получены алкил-*о*-, *м*-, и -*п*-крезолы (31 соединение) и исследовано влияние положения алкильных и OH-групп, а также числа атомов C в алкильных группах на их способность предохранять витамин A от окисления. Наиболее активным из всех синтезированных соединений оказался 2,6-ди-(*трет*-бутил)-*п*-крезол. Часть II см. РЖХим, 1957, 32290. Ю. Вендельштейн

68428. **Защитная пленка из крахмала для ксантофильного масла и витамина A. Мейуолд, Шок** (Protective starch matrix for xanthophyll oil and vitamin A. Maywald Eileen C., Schoch Thomas J.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 7, 528—531 (англ.)

Чувствительные к кислороду в-ва, как, напр. ксантофильное масло, витамин A или белый фосфор, можно защитить от окисления воздухом, эмульгируя в-во в сваренной пасте соответственно обработанного крахмала и высушивая эмульсию в виде тонкой пленки. Крахмальное основание должно служить защитным коллоидом и давать мол. диспергированные р-ры, не содержащие набухших зерен или первоначального крахмала. Приводятся данные, характеризующие подходящий тип крахмалов и декстринов для указанной цели. Л. Михельсон

68429. **Исследование хаульмугрового масла и некоторых его производных. Хиль-Кинса, Рибоса-Арно** (Contribution à l'étude de l'huile de chaulmoogra et de quelques-uns de ses dérivés. Gil—Quinza Salvador, Ribosa Arno Pedro), Oléagineux, 1956, **11**, № 10, 619—625 (франц.)

Для повышения активности производных хаульмугровой к-ты при лечении проказы стремились увеличить ненасыщенность хаульмугровой молекулы, однако в медицинской практике удержались только этиловый, бутиловый, бензиловый, йодированный этиловый эфиры к-ты. Бактерицидные свойства производных четвертичного аммония побудили авторов синтезировать бромид хаульмугрилпиридиния (**I**), бромид дигидрохаульмугрилпиридиния (**II**), бромид триметилхаульмугриламмония (**III**) и бромид триметилдигидрохаульмугриламмония (**IV**). Исходным в-вом служил хаульмугриловый спирт (**V**), получаемый омылением хаульмугрового масла (из семян *Calancoba Welwitschii Gilg*), выделением к-т из полученного мыла, фракционированием для получения чистой хаульмугровой к-ты, превращением ее в бутиловый эфир и восстановлением последней в **I** действием Na. Полученный **I** имел т. пл. 36°, $[\alpha]^{25}D$ +58,4°. Действием PBr_3 на **I** в безводн. толуоле получен хаульмугрилбромид (**VI**), т. кип. 207°/8 *мм*, $[\alpha]D$ +42°; аналогично из дигидро-**I** получен дигидро-**VI**, т. пл. 16,5—17°, т. кип. 198—202°/4—5 *мм*. Из гомог. р-ра 8,55 *г* **VI** в 2,462 *г* C_5H_5N отбирают ~1,5 *г*, запаивают в стеклянную трубку и нагревают 3 часа при 150°, обрабатывают кристаллич. продукт эфиром для удаления C_5H_5N, центрифугируют, растворяют в 2 *мл* абс. спирта, осаждают 50 *мл* эфира, повторяют очистку и сушат над P_2O_5 в вакууме **I**, т. пл. 52°, растворим в воде, с анионными производными, напр. с пальмитатом Na, дает студенистый осадок, не обладает оптич. активностью; выход 84,3% теории. Аналогично и с подобными результатами из дигидро-**VI** получен **II**. Смесь 3 *г* **VI** и 3 *г* 28%-ного р-ра триметиламина в абс. спирте запаивают в стеклянную трубку и нагревают 7 час. при 80°, по охлаждении выпаривают на водяной бане в вакууме (17 *мм*), остаток, высушенный в вакууме над P_2O_5, плавится при 81—84°; после двукратной очистки растворением в 50 *мл* горячего бензола и осаждением 75 *мл* безводн. эфира получают с выходом 84,1% **III**, т. пл. 88°, чистота 99,6%. Сравнительное испытание бактерицидных свойств **I**, **II**, **III**, **IV**, хлорида цетилпиридиния (**VII**) и фенола на бациллах Эберта H 901 показало более низкую активность **II** и **IV**, чем **I** и **III**. Преимущественную активность против стафилококка H и стрептококка SF 130 показал **I** сравнительно с **VII** и хлоридом бензалкония. Ю. Вендельштейн

68430. **Масло из тирольского гагата. Фальзер** (Oleum de Gagatis tirolense. Falser H. von), Riechstoffe und Aromen, 1956, **6**, № 10, 308, 310-311 (нем.)

Обзор состава, свойств и применения ихтиола. К. Т.

68431. **Разделение флавоновых глюкозидов и их аглюконов распределением в противотоке. Хёрхаммер, Вагнер** (Trennung von Flavonglykosiden und Aglykonen durch Gegenstromverteilung. Hörhammer L., Wagner H.), Arch. Pharmazie, 1956, **289/61**, № 9—10, 532—541 (нем.)

Разработан способ разделения флавоновых глюкозидов и их аглюконов с помощью множественного распределения при использовании следующих систем р-рителей: а) этилацетата — *н*-бутанола — воды (с меняющимся соотношением фаз); б) этилацетата — воды или фосфатного буфера (1 или 1,5 : 1); в) этилацетата — эфира — воды (1 : 5 : 5) и г) этилацетата — *н*-гептана — метанола — воды (3 : 12 : 4 : 6). Путем фотометрирования при 350 *мμ* в пределах pH 6—6,5 найдены коэф. распределения ряда флавонов (рутина, гиперозида, кверцитрина, изокверцитрина, мирицитрина и кемферола) и зависимость их от pH и конц-ий в-ва. При наличии автоматизированной аппаратуры большой емкости разработанный способ разделения можно использовать в технич. масштабе. Ю. Вендельштейн

68432. **Метод анализа лекарственного сырья, содержащего алкалоиды. II. Ипекакуана. Брокман-Хансен** (A new approach to the assay of alkaloidal crude drugs. II. Ipecac. Brochmann-Hanssen Einar), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, **45**, № 5, 344—347 (англ.)

К 0,2 *г* порошка ипекакуаны добавляют 1 *г* активированного катионита дауэкс 50 — X_2 и 25 *мл* дистил. воды. Смесь встряхивают в течение 15 мин. и переносят в колонку. После промывки колонки водой алкалоиды элюируют 4 н. NH_4OH в 70%-ном CH_3OH. Элюат пропускают через колонку анионита дауэкс 1 — X_1, предварительно активированного 1 н. NaOH. Нефенольная фракция — главным образом эметин — проходит через колонку. Колич. определение эметина производят спектрофотометрически при 285 *мμ*. Фенольную фракцию главным образом цефалин, адсорбируемую анионитом, элюируют 0,1 н. CH_3COOH, предварительно промыв колонку водой для удаления NH_4OH. Для колич. определения цефалина элюат через 10 мин. после р-ции его с каким либо диазореактивом фотометрируют при 495 *мμ*. Метод дает значительно лучшие результаты, чем фармакопейные методы. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 18966. Д. Лозовский

68433. **Выделение алкалоидов опия ионообменными смолами. Мариани, Викари** (Comportement des alcaloïdes de l'opium avec les résines échangeuses d'ions. Mariani A., Vicari C.), J. pharmac. Belgique, 1956, **38**, № 5—6, 233—238 (франц.; рез. флам.)

Исследование возможности выделения морфина (**I**) из сырого экстракта опия путем обработки ионообменными смолами (группы амберлитов) привело авторов к следующему способу: нейтрализованный сырой экстракт опия 1 : 100 пропускают через колонку с Al_2O_3 («кислой»), в которой происходит частичное обесцвечивание, фильтрат пропускают через колонку с слоем 4 *см* IRC 50Na и, поверх него, слоем 1 *см* IR 4B OH; фильтрат, содержащий загрязнения фенольного характера, отбрасывают, колонку с адсорбированным **I** промывают CH_3COOH, получая **I** высокой степени чистоты и с колич. выходом. Метод применим для определения **I** в опии. Ю. Вендельштейн

68434. **Определение лево- и правовращающих алкалоидов в спорынье методом поляриметрии и хроматографии на бумаге. Гштирнер, Мюллер** (Polarimetrischer und papierchromatographischer Nachweis links- und rechtstdehender Alkaloide im Mutterkorn. Gstirner F., Müller H. O.) Arch. Pharmazie, 1955, 288/60, № 11—12, 589—595 (нем.)

68435. **Применение хроматографирования на бумаге для разделения и анализа тропановых алкалоидов и продуктов их разложения. Сендеи, Байер** (Tropánvázas alkaloidák és bomlástermékek papírkromatográfiás elválasztása. Szendey György, Bayer István), Acta pharmac. hung., 1957, **27**, № 3, 131—136 (венг.; рез. нем.)

Указанное определение проводилось методом восходящего хроматографирования на бумаге Шлейхер-Шюлль 2043 *в* со смесью р-рителей: *н*-бутанол-лед. CH_3COOH-вода (40 : 8 : 10). Приведена таблица полученных величин R_f. При применении данного метода для изучения термич. разложения атропина (при 110°) было установлено, что вначале образуется апоатропин, который затем димеризуется в белладоннин. Определение апоатропина методом Розенблюма и Тайлора (по расходу $KMnO_4$) подтвердило результаты, полученные хроматографич. методом. Из резюме автора

68436. **Применение хроматографии на бумаге для разделения некоторых алкалоидов опия и производных морфина. Абдель Азиз Абдель Рахман** (Anwendung der Papierchromatographie auf einige Opiumalkaloide und einige Morphinderivate. Abdel Aziz Abdel Rahman), Arch. Pharmazie, 1957, **290**, № 7, 321—325 (нем.)

Выполнено разделение дионина, героина, хлоргидратов морфина, наркотина, папаверина, тебаина, дигидроморфинона и оксидигидрокодеинона, а также битартрата дигидрокодеинона методом хроматографии на бумаге с использованием в качестве проявителя смеси из 100 ч. *н*-C_4H_9OH, 30 ч. CH_3COOH и H_2O до насыщения или из 100 ч. *н*-C_4H_9OH, 12,5 ч. конц. HCl и H_2O до насыщения. Опрыскивание хроматограмм производилось модифицированным реактивом Драгендорфа (см. РЖХим, 1955, 52264; 1957, 54651). Т. Леви

68437. **Микрохимическое исследование составных частей растений. XXII. Разделение и определение алкалоидов типа морфина с помощью хроматографии и ионофореза на бумаге. Кариёне, Иноуэ** (Kariyone Tatsuo, Inoue Takao), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 6, 625—628 (японск.; рез. англ.)

Исследовано разделение морфина, этилморфина, героина, кодеина и гидрокодеина с помощью буферной хроматографии и ионофореза на бумаге. Применение буферной хроматографии при pH от 1 до 12 (по методу Мак-Фаррена) дает значительную разницу в значениях хроматографич. постоянных этилморфина и героина, кодеина и гидрокодеина, которые трудно разделить на фильтровальной бумаге. Сравнительное исследование определения миним. кол-ва алкалоидов показало наибольшую чувствительность при применении $PtCl_2$-KJ. Ионофорез на бумаге дал лучшие результаты при pH 9—11; применение 0,01—1%-ных р-ров NH_3 показало значительные изменения в расстоянии миграции в зависимости от небольших изменений конц-ии NH_3, что дает возможность отчетливого разделения указанных алкалоидов. Сообщение XXI см. РЖХимБх, 1957, 6090. Ю. Вендельштейн

68438. **Соль Рейнеке как реактив для микрокристаллоскопического открытия алкалоидов. Позднякова В. Т.,** Мед. пром-сть СССР, 1957, № 9, 38—40

Изучены р-ции взаимодействия алкалоидов (А) с р-ром соли Рейнеке (I) и показано, что наиболее целесообразным для микрокристаллоскопич. открытия А является применение 1%-ного р-ра I, так как при более высокой конц-ии р-ра установление формы кристаллов затруднительно. I образует характерные кристаллы с р-рами солей атропина, ареколина, гиосциамина, котарнина, кокаина, морфина, никотина, пилокарпина, сальсолина, сальсолидина, скополамина и стрихнина. Для рейнекатов перечисленных А приведены основные кристаллооптич. данные. Предельное разбавление и открываемый минимум (в γ) для перечисленных А равны соответственно, 1 : 20 000, 0,1; 1 : 2000, 1; 1 : 200 000, 0,1; 1 : 100 000, 0,05; 1 : 33 333, 0,6; 1 : 1000, 2; 1 : 16 650, 1,2; 1 : 3125, 3,2; 1 : 769, 13; 1 : 1886, 5,3; 1 : 1000, 3; 1 : 25 000, 0,8. Т. Леви

68439. **О хроматографическом выделении стрихнина из Fe-, хинин- и стрихнинэликсира. Голдстейн, Сандерс** (Note on chromatographic separation of strychnine from I. Q. and S. elixir. Goldstein S. W., Sanders D. P.), Drug Standards, 1956, **24**, № 3, 115—116 (англ.)

Уточнения к методу Бейнса выделения стрихнина из указанных эликсиров. Ю. Вендельштейн

68440. **Способ выделения наркотина, тебаина и кодеина в процессе экстракции морфина по методу Кабаи. Бинецкий, Рыльский** (Procédé d'isolement de la narcotine, la thébaine et la codéine au cours de l'extraction de la morphine par la méthode de Kabay. Biniecki Stanislas, Rylski Leszek), Ann. pharmac. franç., 1956, **14**, № 3, 208—211 (франц.)

25 *кг* суммы алкалоидов, экстрагированных из 2 *т* измельченных семенных коробочек мака по методу Кавау, обрабатывают едкой щелочью до pH 10, дважды экстрагируют бензолом (всего 56 *л* бзл.), 4 *л* экстракта упаривают в вакууме при ⩽ 50° до 400 *мл* и трижды обрабатывают 1%-ным р-ром HCl (всего 900 *мл*), водн. экстракты фильтруют, прибавляют ~ 150 *г* ацетата Na до pH 5,5—6, на следующий день жидкость декантируют, осадок растворяют при нагревании в 50 *мл* спирта, р-р оставляют на 24 часа в холодильнике, осадок промывают спиртом и сушат, получая 3,5 *г* сырого наркотина, т. пл. 161—163°, который перекристаллизовывают из спирта, растворяют в бензоле, подкисляют насыщ. р-ром HCl в бензоле до р-ции на конго, получая хлоргидрат наркотина, т. пл. 190—191°. Декантированную после отделения наркотина жидкость фильтруют, подщелачивают ~ 40 *мл* 25%-ного р-ра NH_3 (до р-ции на фенолфталеин), через сутки жидкость декантируют с осадка, который растворяют в 12 *мл* спирта, прибавляют р-р 1,5 *г* винной к-ты в 60 *мл* спирта, через сутки фильтруют битартрат тебаина, промывают спиртом и сушат, получают 2,3 *г* сырого продукта, после обработки водн. р-ра которого содой получают основание т. пл. 190—191°, хлоргидрат, т. пл. 182°. Жидкость декантированную после отделения тебаина, размешивают несколько часов с суспензией 35 *г* CaO в 50 *мл* воды, фильтруют, промывают, фильтраты экстрагируют трихлорэтиленом, р-ритель удаляют в вакууме, остаток растворяют в 15 *мл* спирта, прибавляют ~ 4 *мл* 20%-ного спирт. р-ра H_2SO_4 до кислой р-ции на конго, осадок фильтруют, промывают спиртом, сушат и получают 7 *г* сырого сульфата кодеина, который перекристаллизовывают из воды, суспендируют в воде и осаждают основание с помощью 40%-ного р-ра NaOH, т. пл. 153—155°. Хлоргидрат кодеина получают обработкой р-ра сульфата вычисленным кол-вом водн. р-ра $BaCl_2$ (из фильтрата остаток хлоргидрата выделяют спиртом), или через основание, выделенное из сульфата. Ю. Вендельштейн

68441. **О растворах, полученных с помощью неионных поверхностноактивных веществ. I. Влияние температуры. Мацамура, Игути, Нисида,**

Миямото, Ямамото, Окамуро (Matsumura Hisakichi, Iguchi Sadao, Nishida Morie, Miyamoto Shigeru, Yamamoto Magobe, Okamuro Toshi) Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 5, 515—520 (японск.; рез. англ.)

Для исследования влияния т-ры на физ.-хим. свойства р-ров лекарственных в-в, полученных с помощью неионных поверхностноактивных в-в (ПАВ), образцы р-ров капроновой к-ты, переведенной в р-р с помощью различных кол-в 10%-ного р-ра Твин 80, хранились при разной т-ре и причем непрерывно исследовалось изменение физ.-хим. свойств р-ров — поверхностного натяжения, относительной вязкости, плотности, понижения точки замерзания и pH. Исследование показало значительные изменения ПАВ при нагревании, особенно в присутствии растворенного с его помощью в-ва; если последнее устойчиво к нагреванию, напр. капроновая к-та, то изменения физ.-хим. свойств р-ров, вызванные нагреванием, исчезают после охлаждения и р-р возвращается в первоначальное состояние при непродолжительном нагревании; после длительного нагревания физ.-хим. изменения становятся необратимыми. Ю. Вендельштейн

68442. **Исследования стойкости антисептического раствора, приготовленного по стандарту США. Кинг, Доррер** (A study of the stability of N. F. antiseptic solution. King Louis D., Doerrer Richard C.), Drug Standards, 1957, 25, № 4, 112—115 (англ.)

Приведены результаты исследования антисептич. р-ров, приготовленных по ранее установленным стандартам «Национального формуляра США» (N. F.). В связи с тем, что эти р-ры отличаются малой стойкостью, сложностью состава и отсутствием гермицидности, а также длительным способом своего приготовления, предлагается исследовать для применения антисептич. р-р следующего состава: борная к-та 25 *г*, йодтимол 0,5 *г*, метилсалицилат 0,5 *мл*, спирт 300 *мл*, вода до 1000 *мл*. Л. Михельсон

68443. **Исследование способности сиропов исправлять вкус веществ. Сообщение I. Исправление горького вкуса. Ковач** (Szirupok ízfedőképességének vizsgálata. I. A keserűíz fedése. Kovács László), Acta pharmac. hung., 1957, 27, № 1—2, 53—61 (венг.; рез. нем.)

На основе литературных данных проведено исследование 14 образцов сиропов для определения их способности исправлять горький вкус. Для оценки применялись различные методы, в том числе метод вариационного анализа. Установлено, что из официнальных препаратов наиболее эффективен лакричный сироп, а действие апельсинного сиропа Sirupus simplex очень незначительно. Из неофицинальных препаратов наилучшие результаты дали сиропы перечной мяты, цикория и некоторые другие. Резюме автора

68444. **Расчет количества изотонических добавок для жидких лекарственных препаратов. Янский, Кисела** (Výpočet množství isotonačních přísad pro kolyria připravovaná v lekárně. Jánský Ad., Kysela Jar.), Českosl. farmac., 1955, 4, № 10, 516—519 (чешск.)

Составлена таблица в-в и вычислено кол-во, которое следует добавить к препарату для придания ему изотонич. активности. Таблица предлагается как дополнение к таблице IX Чехословацкой фармакопеи. М. Старосельская

68445. **Изотонически-эвгидрическая обработка коллирий (глазные капли). Ректоржик, Рыбачек, Зайичек** (Isotonicko-euhydrická úprava kolyrií. Rektořík Z., Rybáček L., Zajíček R.), Českosl. farmac., 1957, 6, № 9, 503—510 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

В доп. к главе «Коллирии» (К) Чехословацкой фармакопеи 2 изд. (PhBsII) разработан новый метод получения изотонически-эвгидрич. К из гипотонич. водн. К. Применялись боратные (pH 6,3 и 6,8), фосфатные (pH 5,3, 6,05, 6,45 и 6,85) буферные р-ры или 1,9%-ный р-р борной к-ты (pH 5) в изотонич. составе ($\Delta = 0{,}520°$), который проверялся экспериментально по понижению точки замерзания приведенных буферных р-ров. Необходимое для изотонически-эвгидрич. обработки кол-во р-ра вычислялось по изотонизирующему кол-ву NaCl, 0,9%-ный р-р которого осмотически эквивалентен р-ром одинаковой конц-ии. Предложенный метод может быть применен к основным рецептурам простых и сложных К. Резюме автора

68446. **Испытание in vitro мазей, содержащих лекарственные препараты, адсорбированные на ионнообменных смолах. Фидлер, Сперандио** (The in vitro testing of ointments containing medication adsorbed on ion exchange resins. Fiedler William C., Sperandio Glen J.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 1, 47—51 (англ.)

Мази, содержащие препараты на ионнообменной смоле, представляют ценность для в-в, эффективных в низких конц-иях, как, напр., для антибиотиков, но они менее эффективны для препаратов, требующих высокой конц-ии для проявления своей активности, как, напр., для сульфамидов. Л. Михельсон

68447. **Пересмотр некоторых вспомогательных веществ в производстве таблеток, в частности изучение пригодности целлюлозогликолята натрия. О получении таблеток изоамилэтилбарбитала. Аве, Фрёйденштейн** (Die Überprüfung einiger Halfsstoffe in der Teblettenfertigung insbesondere Untersuchungen über die Anwendung von Natrium-Zelluloseglykolat. Zugleich ein Beitrag zur Herstellung von Isoamyl-aethylbarbital-Tabletten. Awe W., Freudenstein H. J.), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1957, 97, № 40, 906—909 (нем.)

С целью снижения кол-ва применяемых при таблетировании разрыхляющих, скользящих, связывающих и наполняющих в-в изучалась возможность замены обычно применяемых желатины, крахмала и талька, соответственно на целлюлозогликолят натрия (I), препараты кремневой к-ты (SiO_2) и стеарат Mg, причем сумма добавок к таблетируемому препарату не превышала 10—11%. Полученные новые таблетки отличаются высокой прочностью, содержат мало балласта, распадаются в пределах 1 мин. Предлагается пропись для таблеток 5-изоамил-5-этилбарбитала (II): А. II 100 *г*, «аэросил» (препарат кремневой к-ты) 2 *г*, I 0,2 *г*; Б. стеарат Mg 4,8 *г*, I 1 *г*, SiO_2 «Lemke» 2 *г*. Гранулируют (А) с 20 *г* 1%-ной суспензии I, высушивают при 30°, прибавляют (Б), перемешивают и таблетируют по 0,22 *г*. Время распадения таблеток в воде 40 сек., в искусств. желудочном соке 35 сек. О. Магидсон

68448. **Исследование резины, используемой для закрывания сосудов с растворами, предназначенными для инъекции. Часть III. Влияние химического состава резиновой смеси на ее способность поглощать хлорфенол и хлоркрезол. Уинг** (An examination of rubber used as a closure for containers of injectable solutions. Part III. The effect of the chemical composition of the rubber mix on phenol and chlorocresol absorption. Wing W. T.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1956, 8, № 10, 738—744 (англ.)

Исследована резина (I) простого состава с целью выяснения влияния изменения основных типов ее ингредиентов на величину поглощения ею фенола или хлоркрезола. Установлено, что I, содержащая в каче-

стве наполнителя окись цинка, углекислый кальций или магний, ламповую сажу или китайскую глину (глинозем), мало отличается в отношении своей поглотительной способности от I без наполнителя. Присутствие осажденной окиси кремния усиливает поглотительную способность; слегка усиливающее действие оказывает также повышенное содержание серы; увеличенное содержание окиси цинка, напротив, снижает поглотительную способность резины. Часть II см. РЖХим, 1958, 26154. Л. Михельсон

68449. **Определение применяемых в фармацевтической промышленности слабых кислот и оснований методом титрования в неводных растворителях. Келлер, Вейсс** (Maßanalytische Bestimmung von pharmazeutisch verwendeten schwachen Basen und Säuren in wasserfreien Lösungsmitteln. Keller W., Weiss F.), Pharmazie, 1957, 12, № 8, 462—471 (нем.)

На основе теории Бренстеда обсуждены преимущества применения CH_3COOH в качестве неводн. р-рителя; для установления титра ~1 н. р-ра $HClO_4$ в CH_3COOH рекомендуется пользоваться бифталатом калия. При титровании слабых оснований (хлоргидрата эфедрина) в качестве титранта применяют р-р $HClO_4$ в лед. CH_3COOH, индикатором служит кристаллич. фиолетовый; целесообразно пользоваться свидетелем. Титрование сульфамидных препаратов в среде CH_3COOH не дает особенно хороших результатов. При титровании этих препаратов и барбитуровых к-т в качестве р-рителя рекомендуется пользоваться нейтр. диметилформамидом или пиридином; индикатором служит тимоловый, голубой, титрантом — 0,1 н. р-р CH_3ONa или CH_3OLi. При анализе лекарственных препаратов результаты визуального титрования являются достаточно точными. Т. Леви

68450. **Определение теофиллина и аминофиллина методом титрования в неводной среде. Мак-Энири** (Determination of theophylline and aminophylline by nonaqueous titration. McEniry Mary A.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1957, 40, № 3, 926—929 (англ.)

При определении теофиллина (I) и аминофиллина (II) методом титрования в неводн. среде в качестве р-рителя употребляют диметилформамид (III), в качестве титранта 0,1 н. р-р CH_3ONa. К навеске (~150 *мг* I или II) добавляют 25 *мл* III, 2 капли 1%-ного р-ра тимолового голубого в III, закрывают стакан куском картона с отверстием для кончика бюретки и быстро титруют р-ром CH_3ONa при перемешивании магнитной мешалкой. Описанный метод дает более высокие результаты (на 0,8—1,6%), чем метод XV Фармакопеи США, что объясняется некоторой растворимостью теофиллината (или аминофиллината) Ag, употребляемого в качестве весовой формы в последнем методе. Т. Леви

68451. **Контроль качества фармацевтических препаратов. Применение количественного метода хроматографии на бумаге в сочетании с инструментальными методами. Паздера, Мак-Маллен, Чаччо, Миссан, Гренфелл** (Quality control of pharmaceuticals. Applications of quantitative paper chromatography in conjunction with instrumental methods. Pazdera H. J., McMullen W. H., Ciaccio L. L., Missan S. R., Grenfell T. C.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1649—1654 (англ.)

Описано применение метода хроматографии на бумаге в нисходящем потоке для определения примесей в различных фармацевтич. препаратах. В качестве подвижной (ПФ) и неподвижной (НФ) фаз применялись: при анализе гидрокортизона ПФ — $CHCl_3$, насыщ. формамидом (I), НФ — смесь I-CH_3OH (1:1); определение заканчивали фотометрированием элюата (элюент CH_3OH) при 242 *мμ*. При анализе резерпина ПФ — смесь C_6H_6-циклогексан (II) (1:1), насыщ. пропиленгликолем (III), НФ — смесь III-CH_3OH-CH_3COOH (50:50:1). После элюирования полосы хлороформом фотометрировали при 268 *мμ*. При анализе хлоргидрата (1-*n*-хлорбензгидрил)-4[β(β′-оксиэтоксиэтил]-пиперазина ПФ — органич. слой смеси этилацетат-CH_3COOH-H_2O (99:1:5), НФ — 1%-ный р-р CH_3COOH; опрыскивание р-ром 200 *мг* $PtCl_4$ + 1 *г* KJ в 50 *мл* воды. При анализе Na-соли гемисукцината оксидиона, или прогнан-21-ол-3,20-диона (оксидиона), ПФ-смесь C_6H_6-II (1:1), насыщ. III, НФ — смесь III-CH_3OH. Определение оканчивают фотометрированием при 525 *мμ*. При анализе цитрата карбетапентана употребляют те же р-рители, определение оканчивают потенциометрич. титрованием 0,01 н. р-ром $HClO_4$ в диоксане. Кол-во определяемых примесей может быть ≤ 10 *мг*. Т. Леви

68452. **Количественное определение диокситеофиллина в фармацевтических препаратах. Сёдерстрём** (Sur la détermination quantitative de la dihydroxypropyltheophylline dans les préparations pharmaceutiques. Söderström Kerstin), J. pharmac. Belgique, 1956, 38, № 5—6, 258—261 (франц.; рез. флам.)

Сравнительное колич. определение диокситеофиллина (I) в фармацевтич. препаратах колориметрич. методом (с фосфорномолибденовой к-той в ацетоне, измерение поглощения при 440 *мμ*) и спектрофотометрией (максимум поглощения при 273 *мμ*, конц-ия I 10 *мг/л*) показало очень хорошее совпадение результатов по обоим методам (расхождение в пределах 0,1—0,9%). Исследовано содержание I в ампулах, таблетках и супозиториях, причем препараты не содержали других активных в-в кроме I. Подробно описана методика анализа. Ю. Вендельштейн

68453. **Разделение четвертичных галоидных солей хроматографией на бумаге. Холнесс, Стоун** (The separation of quaternary halides by paper chromatography. Holness H., Stone W. R.), Analyst, 1958, 83, № 983, 71—75 (англ.)

Разработан способ хроматографич. разделения на бумаге с 35%-ным и 40%-ным водн. спиртом при 30° и обрызгиванием новым реактивом (5 *мл* 0,2%-ного водн. р-ра родамина BS, 10 *мл* 0,2%-ного водн. р-ра тинопаля Wg и 40 *мл* р-ра NH_4OH уд. в. 0,88 разбавляют водой до 100 *мл*) катионных поверхностноактивных бактерицидных солей гомологич. рядов *н*-алкил-I (I — триметиламмоний), *н*-алкил-II (II — бензилдиметиламмоний) и *н*-алкил-III (III — пиридиний) с алкильными цепями, содержащими 12—18 атомов C. Сухую хроматограмму обрызгивают указанным реактивом и во влажном состоянии исследуют в УФ-свете: пятна четвертичных оснований флуоресцируют ярким цветом киновари на слегка розоватом белом фоне. Приведены значения R_f с 35%- и 40%-ным спиртом (время 7 час., длина ~27 *см*) для алкил-I, II и III, где алкилами являются лаурил, миристил, цетил и стеарил. Соли лаурил-, миристил- и цетил-II легко различаются от соответствующих солей I и II (слабее стеарил I, II и III). Значения R_f *н*-алкил-I и *н*-алкил-III близки, разделение затруднительно при указанной длине. При содержании в-ва в пятне > 0,6 γ пятна сливаются. Приведены графики. Ю. Вендельштейн

68454. **Определение цианидов в водных экстрактах, содержащих кобаламин. Молнар, Санто** (Kobalamin-tartalmú vizes kivonatok cianid-tartalmának meghatározása. Molnár István, Szántó József), Acta pharmac. hung., 1957, 27, № 1-2, 41—44 (венг.; рез. нем.)

Определение цианидов непосредственно в анализируемом экстракте невозможно вследствие наличия окрашенных в-в и примесей. Описан метод, при кото-

ром анализируемый р-р подкисляют серной к-той до pH 4 (индикатор — диметиловый желтый); образующийся при этом HCN вытесняют азотом (соответственным образом очищ. N_2 пропускают через р-р, нагретый до 90—95°, в течение 4 час. со скоростью 5—6 *л/час*), поглощают 0,1 н. р-ром NaOH (100 *мл*), переводят в BrCN (Schulek E., Analyt. chim. Acta, 1948, 2, 74) и определяют йодометрически. Описанный метод применен для проверки полноты очищения р-ров от цианидов по способу Петтета (РЖХим, 1956, 40538).

И. Криштофори

68455. **Фотометрическое определение рутина. Давидек, Фрагнер** (Kolorimetrické stanovení rutinu. Davídek J., Fragner J.), Českosl. farmac., 1957, 6, № 8, 449—450 (чешск.; рез. русск., англ. нем.)

Для определения рутина (I) предложен метод, основанный на образовании (развитии) коричнево-красной окраски при взаимодействии I с диазотированной *n*-аминобензойной к-той (II). К 1 *мл* 0,5%-ного р-ра II в 10%-ной H_2SO_4 прибавляют 2 *мл* 0,2%-ного р-ра $NaNO_2$, перемешивают, добавляют р-р I в CH_3OH (2—28 γ/*мл*), после перемешивания подщелачивают 5 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, разбавляют до 25 *мл* и фотометрируют в 1-*см* кювете, при 420 *мμ*. Метод применен для анализа чистых фармацевтич. препаратов. В присутствии других алкалоидов I предварительно выделяют методом хроматографии на бумаге, употребляя в качестве р-рителя смесь *н*-C_4H_9OH-CH_3COOH-вода (4 : 1 : 2,2) и элюируя хроматограмму смесью CH_3OH-0,2 н. HCl (1 : 1). Полученный элюат употребляют для определения I.

Т. Леви

68456. **Применение в качестве растворителей смесей четыреххлористого углерода с фенолом или хлороформа с фенолом для определения алкалоидов в безводной среде. Определение протовератрина и резерпина в таблетках. Дьенеш, Немет, Байер** (Fenol-széntetraklorid, illetőleg fenol-kloroform oldószerelegy alkalmazása alkaloida-bázisok meghatározásánál vízmentes közegben. Protoveratrin és rezerpin meghatározása tablettákban. Gyenes István, Németh Miklós, Bayer Jenő), Acta pharmac. hung., 1957, 27, № 1—2, 23—28 (венгер.; рез. нем.)

Таблетки, содержащие 100—250 γ протовератрина или основания резерпина в 60—165 *мг* таблетной массы, экстрагируют CCl_4 или $CHCl_3$, смешанными с 2—3 вес.% фенола. Титрование основания производится 0,005 н. *n*-толуолсульфокислотой. Точность метода ±2,5%.

Резюме автора

68457. **Нефелометрический способ анализа перечной мяты и камфарного спирта. Конте, Смит, Шарроне** (Nephelometric assays of peppermint and camphor spirits. Conte Salvatore R., Smith Pierre F., Sciarrone Bartley J.), Drug Standards, 1957, 25, № 4, 106—112 (англ.)

Произведена оценка методов анализа перечной мяты (I) и камфарного спирта (II), описанных в Фармакопее США, и определено влияние хлорофилла на результаты анализа. Установлено, что фактор 4,2 фармакопейного метода достоверен лишь для экстрактов I, содержащих масла от 1 до 10%; в других случаях он не отвечает действительности. Предложен нефелометрич. способ контроля спирт. р-ров I и II. Приведена подробная аналитич. методика.

Л. М.

68458. **Выделение хлоропромазина методом электрофореза на бумаге и его фотометрическое определение. Кало, Мариани, Мариани-Марелли** (Separazione jonoforetica della cloropromazina e sua determinazione colorimetrica. Caló A., Mariani A., Mariani Marelli Olga), Rend. Ist. super. sanità, 1957, 20, № 7—8, 802—810 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Хлоропромазин (I) выделяют из смесей с другими сходными в-вами (в частности, с прометазином) электрофорезом на бумаге Шлейхер и Шюлль 2083 *в*, пропитанной ацетатным буферным р-ром с pH 4 (ионная сила 0,05) за 8 час. Для элюирования соответствующего участка бумаги применяют 0,01 н. р-р H_2SO_4. Для фотометрич. определения I предложено окислять его HJO_3 в среде H_3PO_4, развивающаяся красная окраска подчиняется закону Бера при $\geqslant$ 0,2 *мг* I в 5 *мл* р-ра. К 1,5 *мл* водн. р-ра хлоргидрата I прибавляют 2,5 *мл* H_3PO_4 (уд. в. 1,7) и 1 *мл* 10%-ного р-ра HJO_3; фотометрируют при 526 *мμ* в спектрофотометре Бекмана с 1-*см* кюветой. Окисление HJO_3 в присутствии H_3PO_4 применимо и для обнаружения пятен I на бумаге.

Т. Леви

68459. **Применение фосфорновольфрамовой кислоты для количественного определения сульфаниламидных препаратов. Хон Ен**, Аптечн. дело, 1957, 6, № 4, 29—33

Установлена чувствительность осаждения сульфаниламидных препаратов (стрептоцид белый, сульгин, дисульфан, сульфидин, норсульфазол и сульфодимезин) фосфорновольфрамовой к-той. Наиболее чувствительны к этой р-ции сульфаниламидные препараты с гетероциклич. ядром. Сульфидин и сульфодимезин взаимодействуют с фосфорновольфрамовой к-той в отношении 3 : 2, а норсульфазол — 3 : 1. Разработана методика определения норсульфазола, сульфидина и сульфодимезина осаждением их титрованным р-ром фосфорновольфрамовой к-ты. Методика применима для определения норсульфазола и сульфидина также и в лекарственных формах — таблетках.

М. Иванютин

68460. **Одновременное спектрофотометрическое определение сульфамидных лекарственных препаратов в смесях. Мацуно, Нисимура** (Matsuno Mitsuo, Nishimura Masako), Якугаку кэнкю, Japan J. Pharmacy and Chem., 1957, 29, № 2, 65—71 (японск.)

68461. **К определению бензокаина в галеновых препаратах. Махек** (Zur Bestimmung des Benzocains in galenischen Präparaten. Machek G.), Scientia pharmac., 1956, 24, № 3, 151—154 (нем.)

Разработан метод колич. определения бензокаина (анестезина) (I) в галеновых препаратах, содержащих антибиотики и другие в-ва (за исключением других эфиров *n*-аминобензойной к-ты). Р-р I в 0,1%-ном р-ре HCl обрабатывают 0,1%-ным р-ром $NaNO_2$, прибавляют 0,5%-ный р-р сульфамата аммония и 0,1%-ный р-р реактива Брэттон — Маршала (хлоргидрат N-1-нафтилэтилендиамина); через несколько минут наступает максимум окрашивания, сохраняющийся в течение многих часов. Для измерения поглощения (при ∼ 20°) окрашенный р-р разбавляют до конц-ий 4, лучше 3 γ/*мл*, при которых закон Ламберт — Беера является точным. Подробно описаны особенности определения I в жидких препаратах (глазные капли), таблетках и медицинских свечах.

Ю. Вендельштейн

68462. **Химический контроль сердечных фармацевтических препаратов. Декекер, Лобейк** (Chemische controle van hartwerkzame specialité's. Dequeker R., Loobuyck M.), Verhandel. Koninkl. vlaamse acad. geneeskunde Belgie, 1956, 18, № 2, 65—80 (флам.; рез. англ., франц., нем.)

Изучено применение хим. методов контроля путем определения бутенолидных групп р-цией Кедде, или определения дезоксисахара р-цией Пезе — Декекера, или одновременно тем и другим методом, а также хроматографией на бумаге по Чеше и по Кайзеру. Ввиду того, что дигитоксозид всегда содержит примесь гитоксигенинглюкозида, препараты дигитоксозида исследовались одновременно на присутствие гитоксина по Татье. Хим. анализ указанных препаратов вслед-

ствие своей специфичности и точности является ценным добавлением к биологич. контролю. Ю. В.

68463. **Способ определения хлорйодоксихинолина и замечания к проблеме Международной фармакопеи.** Хан (Ein gutes Verfahren zum Bestimmen von Chlorjodoxy-chinolin (Vioform) und zwei Bemerkungen zum Problem der Internationalen Pharmakopöe. Hahn F. L.), Pharmaz. zentralhalle, 1956, **95**, № 8, 309—312 (нем.)

На примере прописи определения J и Cl в хлорйодоксихинолине автор показывает недостатки и даже прямые ошибки, содержащиеся в национальных фармакопеях, анализирует их и делает замечания к составлению международной фармакопеи, касающиеся ответственности авторов прописей и качества переводов на различные языки. Ю. Вендельштейн

68464. **Предложения для Немецкой фармакопеи. Сообщение 5.** Бём, Фрейденберг (Vorschläge zum Deutschen Arzneibuch. 5. Mitteilung. Boehm Th., Freudenberg R.), Pharmaz. Zentralhalle, 1956, **95**, № 2, 43—52; Pharmazie, 1956, **11**, № 4, 229—235 (нем.)

Описаны следующие в-ва, рекомендуемые к включению в Немецкую фармакопею: холинхлорид, карбахол, дифенилгидантоин, фталилсульфатиазол, эфир и наркозный эфир. Сообщ. 4 см. РЖХим, 1957, 5880. Л. М.

68465 П. **Фторидированная соль.** Сантессон (Mixtures containing common salt intended for household purposes, and processes for producing same. Santesson G. O. C. H.). Англ. пат. 727454, 30.03.55

Для приготовления указанной соли, способной предупреждать образование зубного кариеса, распыляют или разбрызгивают водн. р-р водорастворимого неорганич. соединения фтора, напр. KF, NaF или NH_4F, на движущийся слой кристаллич. поваренной соли до содержания в ней 0,01—1,0 *мг* (предпочтительно 0,05—0,2 *мг*) F на 1 *г* NaCl. Затем, если необходимо, соль высушивают до содержания влаги $< 0{,}1\%$ и для предупреждения слеживаемости смешивают с 0,2—0,5% прокаленного Na_2SO_4, который не снижает растворимости соединения фтора. Добавлением йодистых солей к р-ру соединений фтора поваренную соль можно одновременно йодировать. А. Александрова

68466 П. **Способ получения лекарственных препаратов.** Исидатэ Моридзо, Сакураи Кимпу [Дзайдан ходзин якури кэнкюкай]. Японск. пат. 5073, 23.07.55

Пригодные для лечения злокачественных опухолей синтетич. в-ва получают нейтр-цией хлоргидрата β-хлорэтилового эфира метилхлорэтилгидроксиламина (I). 20,8 *г* I смешивают с р-ром 13,6 *г* Na-ацетата в 80 *мл* воды и оставляют 24 часа стоять при 20°, масло извлекают эфиром, экстракт промывают разб. HCl и водой, сушат $CaCl_2$ и перегонкой в вакууме выделяют 10 *г* $ClCH_2CH_2N(CH_3)OCH_2CH_2Cl$ (II), т. кип. 78—79°/10 *мм*; пикрат, т. пл. 89—90°; пикрилсульфат, т. пл. 131,5—133°. 20,8 *г* I и 20,7 *г* Ag_2CO_3 перемешивают в 40 *мл* ацетона и оставляют стоять 24 часа при 20°, осадок AgCl и Ag_2SO_3 отфильтровывают, ацетон отгоняют на водяной бане (70—80°) и извлечением остатка эфиром аналогично выделяют 12 *г* II. К р-ру 20,8 *г* I в 80 *мл* воды прибавляют 20 *мл* 20%-ного р-ра NaOH (или 8,5 *г* $NaHCO_3$, или суспензию 15,8 *г* тонкорастертого $Ba(OH)_2$ в 30 *мл* воды, или суспензию 3 *г* CaO в 20 *мл* воды, или 14 *г* тонкодиспергированной Ag_2O) в течение некоторого времени встряхивают, оставляют 24 часа стоять, извлекают эфиром и выделяют 8—12 *г* II. 10,4 *г* I растворяют при нагревании в 100 *мл* ацетона, по охлаждении прибавляют 7 *г* Ag_2O и встряхивают, отфильтровывают AgCl, фильтрат упаривают в вакууме при ~30°, остаток растворяют в 30 *мл* воды, оставляют 24 часа стоять, I смешивают с р-ром 13,6 *г* Na-ацетата в 80 *мл* воды, масло извлекают эфиром и выделяют 6—6,5 *г* II. 20,8 *г* оставляют стоять 7 час., масло извлекают эфиром, к фильтрату прибавляют 5 × 6 *мл* насыщ. водн. р-ра пикриновой к-ты и выделяют 5 фракций, 2-кратной кристаллизацией из спирта последних 3 фракций выделяют 7,8 *г* пикрата $(OCH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2Cl)Cl$, т. пл. 95°. С. Петрова

68467 П. **Способ получения бактериостатически действующих эфиров оксаминовых кислот.** Видеман, Штрасбергер, Зибек (Verfahren zur Herstellung von bakteriostatisch wirksamen Oxamidsäureestern. Wiedemann Otto, Strassberger Lothar, Siebeck Walter) [Chemische Fabrik von Heyden A.-G.]. Пат. ФРГ 1002318, 18.07.57

Соединения ф-лы $R^1R^2NCOCOO(R^3R^4)C{-}C{\equiv}CH$ (I), где R^1 и R^2 — H, алкил или NR^1R^2 — гетероциклич. остаток, R^3 и R^4 — алкил, арил или $R^3R^4C<$ — циклогексил, получают р-цией в-в ф-лы $R^3R^4C(C{\equiv}CH)OH$ (II) с галоидангидридами $XCOCONR^1R^2$ (III) в присутствии третичных аминов или взаимодействием II с галоидангидридами $XCOCOOR^5$ (IV) с последующей обработкой продуктов р-ции вторичными аминами HNR^1R^2 (X — галоид, R^5 — алкил или арил; R^1, R^2, R^3, R^4 — имеют значения, указанные выше). К р-ру 2,4 *г* II ($R^3R^4C<$ — циклогексил) (IIa) в 10 *г* C_5H_5N прибавляют 3,6 *г* III (X — Cl, NR^1R^2 — пиперидил) (IIIa), нагревают и выливают на лед; получают I ($R^3R^4C<$ — циклогексил, NR^1R^2 — пиперидил) (Ia), т. пл. 80° (из разб. сп.). Аналогично из IIa и III (X — Cl, R^1—R^2 — C_2H_5) получают I ($R^3R^4C<$ — циклогексил, R^1—R^2 — C_2H_5), т. пл. 84° (из разб. сп.), а из II (R^3 — CH_3, R^4 — C_6H_5) и IIIa — I (R^3 — CH_3, R^4 — C_6H_5, NR^1R^2 — пиперидил), т. пл. 93° (из разб. сп.). Р-р 2,4 *г* IIa в 10 *г* C_5H_5N смешивают с 1,5 *г* IV (X — Cl, R^5 — C_2H_5) (IVa), нагревают в течение 1 часа до 100—120°, выдерживают при этой т-ре 2—3 часа, охлаждают, растирают реакционную смесь с разб. р-ром HCl и извлекают хлороформом; остаток после отгонки $CHCl_3$ нагревают 2 часа при 120° с 1 *г* пиперидина, охлаждают и перемешивают с эфиром и разб. р-ром HCl; из эфирного экстракта получают Ia. К р-ру 5 *г* II (R^3 — CH_3, R^4 — C_2H_5) в 4 *г* C_5H_5N и 30 *мл* $CHCl_3$ при охлаждении прибавляют постепенно 6,8 *г* IVa, нагревают 1 час, охлаждают, промывают водой, отделяют хлороформный слой, высушивают, пропускают в него NH_3 в течение 1 часа и фильтруют; после упаривания $CHCl_3$ получают I (R^3 — CH_3, R^4 — C_2H_5, R^1—R^2—H), т. пл. 102—103°. Аналогично из IIa и IVa получают I ($R^3R^4C<$ — циклогексил, R^1—R^2 — H), т. пл. 138—140°. А. Елина

68468 П. **Способ получения производных 3-аминоакролеина.** Вилле (Verfahren zur Herstellung von Derivaten des 3-Amino-acroleins. Wille Franz) [Badische Anilin- & Soda Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 944852, 28.06.56

Производные 3-аминоакролеина общей ф-лы $R'NR''$-$C(R){=}CH{-}CHO$ получают р-цией альдегида ацетиленового ряда общей ф-лы $RC{\equiv}CCHO$ (R — H или незамещ. или замещ. алкил, арил, аралкил, циклоалкил или гетероциклич. остаток) с первичными или вторичными аминами или соединениями, содержащими аминогруппы общей ф-лы $R'NHR''$ (R' и R'' — незамещ. или замещ. алкил, многоядерный арил, аралкил, циклоалкил или гетероциклич. остаток или замещ. арил, или R' и R'' — атомы H). Примеры. К р-ру 4,5 *г* диметиламина в 50 *мл* спирта прибавляют по каплям в течение 20 мин. при охлаждении смесью льда с солью р-р 6 *г* пропаргилового альдегида в 50 *мл* спирта, оставляют на ночь, после отгонки р-рителя перегоняют при 143—144°/10—11 *мм* 8,7 *г* 3-(N-диметил)-аминоакролеина (I); аналогично получены 3-(N-диэтил)-аминоакролеин

(II), т. кип. 150—153°/15 *мм*, 3-(N-изопропил)-аминоакролеин (**III**), т. пл. 54—55°, т. кип. 113—114°/12—13 *мм*; 3-(N-*н*-бутил)-аминоакролеин (**IV**), т. пл. 9—10°; 3-(N-*трет*-бутил)-аминоакролеин (**V**), т. пл. 87° (из эф.), т. кип. 34°/10 *мм* (применяя фенилпропаргиловый альдегид, получают 3-фенил-3(N-*трет*-бутил)-аминокролеин); 3-морфолинакролеин (**VI**), т. пл. 69—71°, т. кип. 153—155°/1,3 *мм*; 3-(N-фенилизопропил)-аминоакролеин (**VII**) перегоняется при т-ре бани 140—180° при 0,1 *мм*; 3-(N-метилфенилизопропил)-аминоакролеин (**VIII**) перегоняется при т-ре бани 140—145°/0,01 *мм*; 3-(N-метилоксифенилизопропил)-аминоакролеин (**IX**), т. пл. 184—185° (из сп.-воды); 3-(N-бензил)-аминоакролеин (**X**), т. пл. 96—97°; 3-(N-дициклогексил)-аминоакролеин (**XI**), т. пл. 127—128° (из этилацетата); 3-пиперидинакролеин вязкое давл. масло, т. кип. 142°/0,1 *мм*; 3-(N-додецил)-аминоакролеин, т. пл. 44—46°, т. кип. 120° в высоком вакууме; 3-фенил-3-(N-диэтил)-аминоакролеин (**XII**), масло т. кип. 142—144°/0,01 *мм*; 3-толил-3-(N-диэтил)-аминоакролеин (**XIII**), т. пл. 61°, т. кип. 164°/1 *мм*; 3-фенил 3-морфолинакролеин (**XIV**), т. пл. 112° (из петр. эф.-бзл.). Патентуемые соединения обладают аналептич. действием, в особенности действием, снимающим наркоз (ДСН), а также психически стимулирующим действием (ПСД). ДСН у мышей (морфин) проявляют **I, II, IV, V, VI, VII, VIII** и **IX** в дозах ~ 50 γ/г веса мыши; ДСН (хлоралоз) у кошек — **I, II, III, IV, V, VI, IX, X, XII** и 3-фенилэфедрилакролеин, применяемые внутривенно и внутримышечно в дозах 200—660 *мг/кг* веса кошки; **VII** и **XI** вызывают повышение кровяного давления, **XII** и **XIV** — понижение, остальные не изменяют кровяного давления, ПСД на человека оказывают **I, IX, X, XII, XIII** и **XIV**. Ю. Вендельштейн

68469 П. **Соли (2-бензоилвинил)-триметиламмония.** **К а в а л л и т о** (2-benzoylvinyl) trimethyl-ammonium salts. C a v a l l i t o C h e s t e r J.) [Sterling Drug Inc.]. Пат. США 2721220, 18.10.55

Обладающие ганглиоблокирующими свойствами соли (2-бензоилвинил)-триметиламмония получают конденсацией фенилэтинилкетона с хлоргидратом триметиламина в присутствии триметиламина, напр. в 95%-ном спирте при 25—30° получают хлористый (2-бензоилвинил)-триметиламмоний, $C_{12}H_{16}ONCl$, т. пл. 159° (разл. из сп.), $\lambda_{макс}$ 268 и 242 *мμ*. Могут быть получены бромид, иодид, сульфат, фосфат, ацетат, цитрат, лактат, бензолсульфонат. М. Старосельская

68470 П. **Способ получения препаратов ацетокситимоксиэтилдиметиламина** (Verfahren zur Herstellung von Acetoxy-thymoxyäthyldimethylamin — Präparaten) [Diwag Chemische Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 939282, 16.02.56

Определенное кол-во ацетокситимоксиэтилдиметиламина (I) смешивают с 25-кратным кол-вом поливинилпирролидона (ПВП) с мол. в. 10 000—1 000 000. Продукт присоединения I к ПВП обладает в 5 раз более длительным действием и значительно менее токсичен сравнительно с чистым I. При прибавлении к р-ру хлоргидрата I р-ра $HgCl_2$ появляется белый осадок; в р-ре препарата из 1 ч. хлоргидрата I и 25 и более частей ПВП осадок не образуется, в р-рах препаратов с меньшим содержанием ПВП образуется меньшее кол-во осадка. Патентуемый препарат можно применять в больших дозах без клинич. явлений несовместимости. П р и м е р ы. а) 0,075 *г* хлоргидрата I и 2 *г* ПВП с средним мол. в. 40 000 растворяют в 10 *мл* воды или 10 *мл* физиологич. р-ра NaCl; из прозрачного р-ра $HgCl_2$ не выделяет осадка; при внутримышечной инъекции 2 *мл* стерилизованного р-ра пациенту, страдающему расстройством периферийного кровообращения, наблюдается повышение т-ры на несколько градусов в течение 10 час. в области нарушения кровообращения, причем кровяное давление снижается на 20—40 *мм* Hg; б) 1 *г* хлоргидрата I и 25 *г* ПВП с средним мол. в. 40 000 нагревают при размешивании; застывшую после охлаждения массу прессуют в таблетки или растворяют в воде и разливают в ампулы; в) 1 *г* хлоргидрата I растворяют в 10 *мл* CH_3OH, смешивают с 25 *г* упомянутого ПВП, р-ритель удаляют нагреванием на водяной бане или в вакууме. В (б) и (в) р-ция с $HgCl_2$ отрицательная. Ю. Вендельштейн

68471 П. **Производные аминоалкилбензола. В и л л а н и, П а п а** (Aminoalkylbenzene derivatives. V i l l a n i F r a n k, P a p a D o m e n i c k) [Schering Corp.]. Пат. США 2746969, 22.05.56

Предложены новые соединения, обладающие спазмолитич. и противогистаминной активностью, имеющие следующее строение: R′R″NR′C₆H₄—C(=Y)—C=CH-CH=CHCH=N (кольцо), где R′ — насыщ. углеводородный радикал с 1—4 C; R″ — низший алкил; Y — 2H, H, OH, O. Синтезированы: 2-[*n*-(β-N,N-диметиламиноэтил)-бензоил]-пиридин (N,N-диметиламиноэтил = I, пиридин = = II), т. пл. 147,5—148°; 2-[*n*-(β-I) бензил]-II, т. кип. 148—158°/1 *мм*; 2-[*o*-(β-I)-бензоил]-II, т. кип. 190—195°/2—3 *мм*; 2-[*o*-(β-I)-бензил]-II, т. кип. 150—155°/1 *мм*; 2-[*n*-(I)-бензоил]-II, т. кип. 185—195°/2—3 *мм*; *n*-(I)-фенил-2-пиридилкарбинол; 2-[*n*-(I)-бензил]-II, т. кип. 145—150°/1—2 *мм*; 2-[*n*-(α-аминоэтил)-бензил]-II, т. кип. 153—160°/2 *мм*; 2-[*n*-(α-I)-бензил]-II, т. кип. 157—161°/ /2—3 *мм*; *n*-(β-N-ацетиламиноэтил) бензофенон, т. кип. 210—240°/1 *мм*, т. пл. оксима 178—179°; *n*-(β-аминоэтил)-бензофенон, т. кип. 230—260°/1 *мм*, т. пл. аминосоединения 82—84° (из эф.); *n*-(β-N-диметиламиноэтил)-бензофенон, т. кип. 166—169°/1 *мм*; *n*-(β-N,N-диэтиламиноэтил)-бензофенон, т. кип. 176—180°/2 *мм*; *n*-(β-аминоэтил)-дифенилкарбинол, т. кип. 195—208°/ 1 *мм*; *n*-(β-аминоэтил)-дифенилметан, т. кип. 135—140°/3 *мм*; *n*-(β-I) дифенилметан, т. кип. 136—140°/1 *мм*; 4-[*n*-(β-I)-бензоил]-II, белое кристаллич. в-во (из сп.); 4-[*o*-(β-I)-бензоил]-II, т. кип. 186—190°/0,5 *мм*; 4-[*n*-(β-I)-бензил]-II, т. кип. 156—160°/2—3 *мм*. П р и м е р. Для получения 2-[*n*-β-(I)-бензоил]-II 43 *г* пиколиновой к-ты превращают в хлоргидрат ее хлорангидрида, перемешивая на ледяной бане 3 часа с 250 *мл* $SOCl_2$. Большую часть $SOCl_2$ удаляют в вакууме на паровой бане. Медленно прибавляют 150 *мл* сухого $C_6H_5NO_2$ и 44,7 *г* N,N-диметил-β-фенетиламина, перемешивая. Продолжая перемешивать, прибавляют 132 *г* $AlCl_3$. Нагревают 8 час. на паровой бане; полученную смесь выливают на лед и HCl и $C_6H_5NO_2$ удаляют отгонкой с паром. Остаток охлаждают и фильтруют для отделения от образовавшегося дифенилсульфоксида. Фильтрат сильно подщелачивают с помощью NaOH, экстрагируют эфиром или хлороформом, сушат и перегоняют, получают желтое масло, т. кип. 190—198°/3 *мм*, которое закристаллизовывается. Перекристаллизацией получают кристаллы с т. пл. 147,5—148° (из сп.). Оксим кетона, т. пл. 121—121,5°. Л. Михельсон

68472 П. **Способ получения производных дициклогексилэтана. Р а д д е** (Verfahren zur Herstellung von Dicyclohexyläthanverbindungen. R a d d e E r i c h M. H.) [Forachemie Ges. für pharmazeutische und chemisch-technische Produkte m. b. H.]. Пат. ФРГ 892447, 8.10.53

Для получения лекарственных в-в (производных дициклогексилэтана) в оксикетоны, напр., в дикетоны дициклогексилдиалкилэтанов, вводят обычным способом вместо CO-группы боковую цепь — $COCH_2R$ (R — H, OH или превращаемая в них группа). П р и м е р ы: а) (*n*-ацетоксициклогексоил)-(*n*-циклогексанонил)-диэтилэтан превращают в (*n*-циклогексанонил)-(*n*-оксиацетциклогексил)-диэтилэтан, т. пл. ~ 70—75°, последний — в (*n*-циклогексенонил)-(*n*-оксиацетцикло-

гексил)-диэтилэтан, масло, обладает активностью гормона коры надпочечников; б) дегидроацетогексагидрофенон, т. пл. 104—112°, превращают в (*n*-оксициклогексан)-*n*-(ацетциклогексан)-диэтилэтан, т. пл. 85—90°, последний — в (циклогексенон)-(-ацетциклогексан)-диэтилэтан, обладающий активностью гормона желтого тела; в) (*n*-циклогексенонилсемикарбазон)-(*n*-циклогексанонил)-диэтилэтан переводят в (циклогексенонил)-(этинилциклогексанол)-диэтилэтан, т. пл. 160—169°; г) (циклогексанонил)-(ацетциклогексил)-диэтилэтан превращают в (ацетоксиацетциклогексил)-(циклогексанонил)-диэтилэтан. Исходные в-ва можно получить по франц. пат. 872058.

Ю. Вендельштейн

68473 П. Получение 2-метил-4-этокси-5-*трет*-бутилацетанилида. Мурадян (2-methyl-4-ethoxy-5-tertiary butyl-acetanilide and preparation thereof. Moradian Aram) [Sterling Drug Inc.]. Пат. США 2721213, 18.10.55

2-метил-4-этокси-5-*трет*-бутилацетанилид, т. пл. 172—173°, получают из 2-*трет*-бутил-5-метилфенола р-цией с $NaNO_2$ и HCl, восстановлением полученного 4-нитрозосоединения H_2S (газ) в NH_4OH, ацетилированием аминогруппы $(CH_3CO)_2O$ и обработкой Na-соли C_2H_5Br. Обладает жаропонижающим и антиконвульсивным действием, а также синэргич. действием с другими лекарственными в-вами.

М. Старосельская

68474 П. Метод получения *трео*-1-*n*-нитрофенил-2-ациламино-1,3-пропандиолов. Верчеллоне, Альберти (Verfahren zur Darstellung von *threo*-1-*p*-Nitrophenyl-2-acylamino-1,3-propandiolen. Vercellone Alberto, Alberti Carlo Giuseppe) [Farmaceutici Italia Soc. An.]. Пат. ФРГ 918685, 4.10.54

Патентуемые в-ва являются антибиотиками. Их получают превращением *трео*-1-фенил-2-ациламино-3-ацилокси-пропанола-1 в хлоргидрат соответствующего *трео*-1-фенил-1,3-диацилокси-2-аминопропана действием HCl в безводн. р-рителе при 0°—30°, нитрованием полученного O,O-диацилированного хлоргидрата при $< 0°$ и превращением его в N-ацильное соединение одновременной изомеризацией и омылением при $pH > 8$ или изомеризацией в O,N-диацильное соединение при pH 7—8 с последующим его омылением при $pH > 8$ в 1-фенил-1,3-диацетокси-2-аминопропан (I). Растворяют N,O-диацетат *трео*-1-фенил-2-амино-1,3-пропандиола в смеси безводн. спирта и диоксана, смешивают со спирт. HCl и оставляют при $\sim 20°$. Хлоргидрат, т. пл. 164—165°, *трео*-1-*n*-нитрофенил-2-ацетамино-3-ацетоксипропан-1-ол (II) получают из I и HNO_3 при —15°, т. пл. 162—163°. *Трео*-1-*n*-нитрофенил-2-ацетамино-1,3-пропандиол получают омылением II 1 н. NaOH в ацетоне при 0°. Т. пл. 164—165°. Аналогично получены хлоргидрат *трео*-1-фенил-1,3-*бис*-дихлорацетокси-2-аминопропан, т. пл. 159—160°, *трео*-1-*n*-нитрофенил-2-дихлорацетамино-1,3-пропандиол, т. пл. 149—150°, хлоргидрат *D*-*трео*-1-фенил-1,3-*бис*-дихлорацетокси-2-аминопропана, *D*-(—)-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-дихлорацетамино-3-дихлорацетоксипропан-1-ол, т. пл. 108—110°; $[\alpha]D$ +20,1° (*c* 4,98 в сп.), *D*-(—)-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-дихлорацетамино-1,3-пропандиол, т. пл. 149—150°; $[\alpha]D$ +19° (*c* 5 в сп.); $[\alpha]D$ —25,5° (этилацетат).

М. Старосельская

68475 П. N-замещенные анилиды миндальной кислоты. Спитер (N-substututed mandelanilides. Speeter Merrill Eugene) [Bristol Laba, Inc.]. Пат. США, 2721216, 18.10.55

N-замещенные анилиды миндальной к-ты (к-та I) получают р-цией вторичных ароматич. аминов с хлорангидридом ацетил-I с последующим гидролитич. отщеплением ацетильной группы. Получены (т. пл. указаны в °C): анилид N-метил-I, 89—90; анилид N-этил-I, 68—69; анилид N-бензил-I, 101—101,5; *n*-хлоранилид I, 164—166; *n*-анизидид I, 153—154; *n*-фениланилид I, 222—223 и *o*-хлоранилид I, 80—82. Обладают антиконвульсивным действием и являются промежуточными продуктами в синтезах лекарственных в-в.

М. Старосельская

68476 П. Способы получения новых производных бензолсульфонилмочевины. Рушиг, Вагнер, Аумюллер, Коргер, Шольц, Бендер (Verfahren zur Herstellung von neuen Benzolsulfonylharnsoffen. Ruschig Heinrich, Wagner Hans, Aumüller Walter, Korger Gerhard, Scholz Josef, Bänder Alfred) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 965234, 6.06.57

Соединения, являющиеся сильными, долгодействующими и устойчивыми препаратами для понижения содержания сахара в крови, общей ф-лы $XC_6H_4SO_2NHCONHR$ (I), где X — Cl или Br (предпочтительно в пара-положении), R — алкил с 2—8 атомами C, алкенил, циклоалкил или циклоалкилалкил, получают р-циями либо $XC_6H_4SO_2NH_2$ с RNCO, $RCON_3$, $ROCONH_2$, RNHCOX или $RNHCONH_2$, либо RNH_2 с $XC_6H_4SO_2Y$, где Y — остатки изоцианата, уретана или мочевины, либо $XC_6H_4SO_2Cl$ с солями эфиров изомочевины (с последующим кислым гидролизом). Кроме того, можно получить соответствующие I производные тиомочевины или гуанидины с превращением в I. К суспензии 95,5 *г* $4\text{-}ClC_6H_4SO_2NH_2$ (II) в 500 *мл* ацетона приливают р-р 20 *г* NaOH в 400 *мл* воды, к охлажд. р-ру при сильном перемешивании по каплям прибавляют 49,5 *г* *н*-C_4H_2NCO, перемешивают до исчезновения запаха изоцианата, отсасывают, отгоняют $^2/_3$ р-рителя, разбавляют водой, осторожно при перемешивании подкисляют CH_3COOH. Образовавшиеся при стоянии кристаллы растворяют в разб. NH_3, р-р взбалтывают с C, вновь осаждают к-той, отсасывают, тщательно промывают водой. Получают N-(4-хлорбензолсульфонил)-N′-(*н*-бутил)-мочевину (III), т. пл. 115—116° (из разб. сп.). Аналогично из $3\text{-}ClC_6H_4SO_2NH$ получают N-(3-хлорбензолсульфонил)-N′-(*н*-бутил)-мочевину, т. пл. 111—112°, из р-ра 25 *г* II в 200 *мл* сухого ацетона, 50 *г* порошка K_2CO_3 и 16,5 *г* циклогексилизоцианата, прибавленного при 50°, получают N-(4-хлорбензолсульфонил)-N′-циклогексилмочевину, т. пл. 158—159° (из CH_3CN); из $4\text{-}BrC_6H_4SO_2NH_2$ и *н*-бутилизоцианата получают N-(4-бромбензолсульфонил)-N′-(*н*-бутил)-мочевину, т. пл. 126—127° (из разб. сп.). 34 *г* $4\text{-}ClC_6H_4SO_2NHCOOCH_3$ (IV), приготовленного р-цией II с $ClCOOCH_3$ в присутствии безводн. KCO_3, растворяют в 50 *г* $CH_3OCH_2CH_2OH$, смешивают с 11,5 *г* $CH_3CH{=}CHNH_2$, нагревают 20 час. при 100°, отгоняют р-ритель, обрабатывают разб. NH_3, обесцвечивают углем, подкисляют 2 н. HCl. Получают N-(4-хлорбензолсульфонил)-N′-аллилмочевину, т. пл. 183—184,5° (из 70%-ного сп.). Аналогично из $4\text{-}ClC_6H_4SO_2NHCOOC_2H_5$ и циклогексилметиламина N-(4-хлорбензолсульфонил)-N′-циклогексилметилмочевину, т. пл. 171° (из метилацетата). Смесь 25 *г* IV и 7,5 $C_4H_9NH_2$ нагревают на масляной бане 1—1,5 часа при 120—130°, удаляя образующийся CH_3OH при пониженном давлении. Получают III, т. пл. 115—116° (из разб. сп.).

А. Дулов

68477 П. 2-(5′-окси-4′-оксо-2′-γ-пиранилметил)-2-тио-**3-алкенилпсевдомочевина. Криммел** (2(5′-hydroxy-4′-oxo-2′-γ-pyranylmethyl)- 2-thio-3-(lower alkenyl) pseudoureas. Krimmel Carl Peter) [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2715130, 09.08.55

Р-цией соответствующих 5-окси-2-галоидметил-4-пирона с N-алкенилтиомочевиной в спирте получены S-[5′-окси-4′-оксопиранил-(2)]-метил-N - аллилизотиомочевина, хлоргидрат, т. пл. 148—151°, и S-[5′-окси-4′-оксопиранил-(2′)]-метил-N- металлилизотиомочевина. Полученные в-ва обладают бактерицидными свойства-

ми по отношению к грамположительным и грамотрицательным организмам. М. Старосельская

68478 П. **Способ получения (4-алкокси-4'-алкилкето)-тиокарбанилидов.** **Утида Йо, Фудзии Кинти, Арита Дзеньитиро, Юкава Ацухиса** [Танабе сейяку кабусики кайся]. Японск. пат. 723 6.02.56

4-Алкокси-4'-алкилкетотиокарбанилиды общей ф-лы n-RO—C_6H_4—NHCSNH—C_6H_4—COR'-n (R и R' — одинаковые или различные алкилы с 1—4 атомами С) получают р-цией соответствующих n-алкокси- или n-алкилкетоанилинов с соответствующими n-алкилкетоили n-алкоксифенилтиоизоцианатами. 1,8 ч. 4-этоксифенилизотиоцианата (I) и 1,5 ч. 4-аминофенилэтилкетона нагревают 12 час. в 7 ч. спирта, охлаждают, отфильтровывают и кристаллизацией из спирта выделяют 2,7 ч. 4-этокси-4'-пропионилтиокарбанилида, выход 82%, т. пл. 174°. Аналогично из 1 ч. I и 1 ч. 4-аминофенил-$н$-бутилкетона в 4,5 ч. спирта (нагревание 12 час.) получают 1,5 ч. 4-этокси-4'-валерилтиокарбанилида, выход 75%, т. пл. 165,5° (из сп.); из 1,8 ч. I и 1,4 ч. 4-аминофенилметилкетона в 7 ч. спирта (10 час.) — 2,58 ч. 4-этокси-4'-ацетилтиокарбанилида (II), выход 82%, чешуйки, т. пл. 170—170,5° (из сп.); из 1,77 ч. 4-ацетилфенилизотиоцианата и 1,4 ч. n-фенетидина в 7 ч. спирта (5—6 час.) 2,5 ч. II, выход 80%. Полученные препараты обладают активностью против туберкулезных бактерий штамма $H_{37}RV$. С. Петрова

68479 П. **Способ получения сульфамидных производных.** **Сакиэки Икуо, Мицуно Масаки** [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 131, 11.01.54

Растворимые в воде и спирте сульфамидные производные получают обработкой глюкозой (I) сульфадиазина (II), сульфамеразина (III), сульфаметазина (IV) и их смесей. К смеси 2,5 *г* II, 3,6 *г* I и 0,1 *г* NH_4Cl прибавляют 80 *мл* 98%-ного C_2H_5OH и кипятят 24 часа, отгоняют спирт в вакууме, остаток растворяют в 20 *мл* воды, охлаждают до 0°, осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и кристаллизацией из 5 *мл* горячей воды выделяют 1,1 *г* глюкозида II (IIa), т. пл. 127° (разл.). Аналогично получают глюкозид III (IIIa), т. пл. 149—154° (разл.) и глюкозид IV (IVa), т. пл. 127—130° (из абс. сп.). IVa получают еще несколькими аналогичными способами. К смеси 0,8 *г* IV, 0,8 *г* III, 1 *г* II, 1,8 *г* I и 0,05 *г* NH_4Cl прибавляют 30 *мл* 98%-ного C_2H_5OH, кипятят 3 часа, отгоняют спирт в вакууме, к остатку прибавляют 20 *мл* воды, отфильтровывают нерастворимый остаток, к фильтрату прибавляют 40 *мл* спирта и 2 капли 10%-ного водн. р-ра NaOH и сушкой в вакууме выделяют 4,1 *г* смеси IIa, IIIa и IVa, т. пл. 110—120° (разл.) С. Петрова

68480 П. **Получение α-хлор-β-(n-арсонофенил)-пропионитрила.** **Като Садатакэ, Такахаси Рэн, Наката Ко** [Дайнихон сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 2472, 4.04.56

Из арсаниловой к-ты (I) получают α-хлор-β-(n-арсонофенил)-пропионитрил (II) — бактерицидное в-во, действующее в 10^{-5} молярном р-ре. Р-р 21,7 *г* I в 20 *мл* конц. HCl, 10 *мл* воды диазотируют 7 *г* $NaNO_2$, добавляют 5 *мл* CH_3COOH и нейтрализуют 20 *мл* 40%-ного NaOH. После добавления 3 *г* $SnCl_2$ сочетают с 5 *г* акрилонитрила в 50 *мл* ацетона, доводят до pH 6 (Na_2CO_3, $NaHCO_3$), нагревают до 35—40° и после обработки конц. HCl до pH 2 выделяют II, выход 50%, т. пл. > 300°. Восстановлением II в 5 ч. конц. HCl с небольшим кол-вом KJ при помощи SO_2 получают α-хлор-β-(n-арсонозофенил)-пропионитрил, т. разл. > 120°. Н. Швецов

68481 П. **Производное висмута и его получение.** **Жансон** (Nouveau dérivé bismuthique et son procédé de préparation. **Jeanson Maurice**). Франц. пат. 1108132, 9.01.56

Для получения применяемого в ветеринарии основного флуоресцеината Bi вводят в р-цию 0,46 *г* флуоресцеината Na и 1,19 *г* $BiNO_3$; последний растирают по возможности лучше и растворяют в смеси равных кол-в глицерина и дистил. воды (1 *г*) при т-ре $\leqslant 40°$ и размешивании (растворение проводят по возможности быстро), нейтрализуют 50%-ным р-ром NaOH до слабой опалесценции, фильтруют и нагревают до 50° (р-р А). Флуоресцеинат Na растворяют в дистил. воде при 50° (0,66 *мл*) (р-р В). Р-р А вливают в р-р В, размешивают несколько минут, отфильтровывают осадок основного флуоресцеината Bi, промывают дистил. водой (1,6 *мл*), затем ацетоном и сушат при 45°. Полученное соединение (1 *г*) представляет собой оранжевый малогигроскопич. порошок, практически нерастворимый в воде, глицерине, летучих органич. р-рителях, нерастворимый в растительных маслах; несколько растворимый в пропиленгликоле; он быстро разлагается при нагревании в водн. суспензиях. О. Славина

68482 П. **Получение β-(1,2,4-триазолил-3)-аланина и его солей.** **Эйнсуэрт, Джонс** (β-(1,2,4-triazolyl-3-)-alanine and its salts and the preparation thereof. **Ainsworth Cameron, Jones Reuben G.**) [Eli Lilly and Co.]. Пат. США 2719849, 4.10.55

β-(1,2,4-триазолил-3)-аланин (I) получают восстановлением этилового эфира 1,2,4-триазол-3-карбоновой к-ты (т. пл. 178°) $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране, обработкой $SOCl_2$ полученного хлоргидрата 3-оксиметил-1,2,4-триазола, т. пл. 150—153°, причем образуется 3-хлорметильное соединение, которое конденсируют с диэтиловым эфиром формиламиномалоновой к-ты в присутствии C_2H_5ONa. Продукт конденсации гидролизуют в кислой среде и декарбоксилируют, причем в случае применения HCl в качестве промежуточного продукта получают дихлоргидрат I. М. Старосельская

68483 П. **Способ рацемизации d-метионина.** **Танака Фукусэн, Сакиами Икуо, Мицуно Масаки** [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7878, 28.10.55

dl-Метионин (I) получают рацемизацией d-метионина (II) при нагревании с низшей алифатич. карбоновой к-той. 30 *г* II кипятят 1 час в 100 *мл* лед. CH_3COOH, по охлаждении отфильтровывают и выкристаллизовывают из водн. спирта 12 *г* I, т. пл. 270—272° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ 0°. Упариванием уксуснокислого фильтрата досуха в вакууме и гидролизом остатка HCl (к-той) дополнительно выделяют 10 *г* I. 30 *г* II кипятят 2 часа в 100 *мл* лед. CH_3COOH, по охлаждении отфильтровывают 14 *г* I. К маточному фильтрату прибавляют 15 *г* II, кипятят 2 часа и по охлаждении отфильтровывают 10 *г* I. Полученный фильтрат упаривают в вакууме, остаток обрабатывают этилацетатом и отфильтровывают 5 *г* I; из фильтрата отгоняют этилацетат, остаток гидролизуют 1 час кипячением в 10%-ной HCl, упаривают в вакууме, разбавляют небольшим кол-вом воды и нейтр-цией пиридином выделяют и кристаллизуют из водн. спирта 9 *г* I (общий выход 38 *г*). 10 *г* II кипятят 1,5 часа в смеси 80 *мл* лед. CH_3COOH и 26 *мл* этилацетата, по охлаждении отфильтровывают 8,1 *г* I. К маточному фильтрату прибавляют 8 *г* II, повторяют обработку и выделяют 6,8 *г* I; фильтрат упаривают в вакууме и разбавлением спиртом выделяют 1,4 *г* I (общий выход 16,3 *г*). 3 *г* II кипятят 1 час в 45 *мл* пропионовой к-ты, по охлаждении разбавляют 45 *мл* этилацетата, отфильтровывают и кристаллизуют из водн. спирта 2,4 *г* I. Аналогично из 3 *г* II и 40 *мл* $н$-масляной к-ты получают 2,6 *г* I. С. Петрова

68484 П. Способ получения 4-моноалкиламино- и 4-моноалкилоксиалкиламиносалициловых кислот. Шмиц, Вельнер (Verfahren zur Herstellung von 4-Monoalkylamino- und 4-Monoalkyloxyalkylaminosalicylsäuren. Schmitz Heinrich, Wöllner Johannes) [Rheinpreussen A. G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 945687, 12.07.56

Указанные терапевтически ценные в-ва получают р-цией 4-аминосалициловой к-ты (I) с незамещ. и замещ. галоидалкилами или галоидалкилоксиалкилами, содержащими $\geqslant 2$ атомов С в связанной с галоидом группе (предпочтительно с бромидами и йодидами), в присутствии р-ров щел. или щел.-зем. оснований в воде или органич. р-рителях, напр. спиртах, предпочтительно при повышенной т-ре, причем кол-во основания рассчитано на поддержание щел. среды в течение указанной р-ции, что предотвращает распад I на *м*-аминофенол и CO_2. Патентуемые соединения, особенно 4-бутиламиносалициловая к-та, действуют спазмолитически, особенно на дыхательный аппарат. Пример: (*а*) 153 *г* I и 138 *г* K_2CO_3 растворяют при 70° в 2 *л* 75%-ного изопропилового спирта, к р-ру в течение 7 час. прибавляют 125 *г* *н*-пропилбромида, упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде, отделяют нерастворимые части, р-р подкисляют до рН 4—5 и получают 4-*н*-пропиламиносалициловую к-ту (из бзл.-этилацетата), т. пл. 134° (разл.); (*б*) 153 *г* I и 138 *г* K_2CO_3 растворяют в 500 *мл* воды, прибавляют 103 *г* *н*-бутилбромида (II) и размешивают 3 часа при 80—85°, добавляют 40 *г* II и 40 *г* K_2CO_3, размешивают еще 1 час, охлаждают, отделяют от нижнего слоя, водн. слой подкисляют до рН 4—5 и получают 4-*н*-бутиламиносалициловую к-ту, т. пл. 133—134° (из бзл.); (*в*) аналогично (*а*) из I, K_2CO_3 и β-метоксиэтилйодида в 50%-ном спирте получают β-метоксиэтиламиносалициловую к-ту, т. пл. 143° (разл., из водн. сп.). Ю. Вендельштейн

68485 П. Алкиламиды бензиловой кислоты. Грануолд (N-alkyl benzilic amides. Grunwald Frederick A.) [Mead Johnson & Co.]. Пат. США 2764613, 25.09.56

В качестве эффективных антиконвульсантов патентуются алкиламиды бензиловой к-ты ф-лы $(C_6H_5)_2C(OH)CONHR$ (I), где (R — C_2H_5 или *изо*-C_3H_7). К 0,04 моля метилового эфира бензиловой к-ты в 125 *мл* безводн. CH_3OH, содержащего 0,2 *г* CH_3ONa, прибавляют 0,8 моля $C_2H_5NH_2$ (II) и оставляют на $\sim$ 6 дней. После упаривания р-ра получают I (R — C_2H_5) (Ia), т. пл. 102,5—103,8° (из CH_3OH — воды). Ia можно также получить прибавлением к охлажд. р-ру 0,125 моля α-хлордифенилацетилхлорида (III) в 60 *мл* безводн. эфира при перемешивании 0,25 моля II, фильтрацией от хлоргидрата II и промыванием эфирного р-ра последовательно 1 н. р-ром HCl, 5%-ным р-ром Na_2CO_3 и водой; из эфирного р-ра получают N-этил-α-хлордифенилацетамид, который при кипячении с 0,3 н. р-ром HCl превращается в Ia. Аналогично из III и *изо*-$C_3H_7NH_2$ получают I (R-*изо*-C_3H_7), т. пл. 121,2—122,5° (из CH_3OH — воды). А. Елина

68486 П. Способ получения основных эфиров диастереомерной альфаалкилфенилуксусной кислоты и их производных (Procédé d'obtention d'esters basiques, d'acides diastéréomères alpha-alcoyl-phényl-acétiques et de leurs dérivés) [Kali-Chemie A.-G.]. Франц. пат. 1108143, 9.01.56

Для получения обладающих спазмолитич. свойствами указанных эфиров общей ф-лы C_6H_5—CH(R)—COOR′ (R′ — основная алкильная алифатич. или циклич. группа, R — алкил, содержащий дополнительный асимметрич. атом С) конденсируют цианистый бензил с галоидным алкилом, содержащим асимметрич. атом С, в присутствии реактива, разделяющего образующиеся в-ва на диастереомерные α-алкилфенилацетонитрилы; далее омыляют их в соответствующие диастереомерные карбоновые к-ты и превращают последние в основные эфиры и соли обычным способом. Для получения производных эфиры превращают в четвертичные аммониевые соединения. Пример. Для получения α-1-метилпропилфенилацетонитрила 50 *г* амида Na в 400 *мл* сухого C_6H_6 при слабом нагревании растворяют в 117 *г* цианистого бензила и туда по каплям приливают 2-бромбутан. Смесь кипятят 2,5 часа и, после охлаждения, разлагают ее ледяной водой. Сушат промытый водой бзл. р-р с помощью Na_2SO_4, отгоняют р-ритель и перегоняют остаток при 130—133°/12 *мм*; выход нитрила α-1-метилпропилфенилуксусной к-ты 100 *г*. Аналогично получают другие соединения общей ф-лы C_6H_5—CH(R)CN, где R = CH_2—$CH(C_2H_5)_2$, т. кип. 175—178°/12 *мм*; $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)$—, т. кип. 143—153°/12 *мм*, $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)$—, т. кип. 151—155°/8 *мм*. Описано получение α-1-метилпропилфенилуксусной к-ты, т. кип. 171—179°/17 *мм*; к-т общей ф-лы $C_6H_5CH(R)$—COOH, где R—$CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)$—, т. кип. 166°/2 *мм*; R = $CH_3CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)$—, т. кип. 173—185°/2 *мм*; α-2-этил-*н*-гексил-фенилуксусной к-ты, т. кип. 204—214°/4 *мм*; хлорангидрида α-1-метилпропилфенилуксусной к-ты, т. кип. 93—100°/2 *мм*; хлорангидридов к-т общей ф-лы: $C_6H_5CH(R)COCl$, где R = = —$CH_2CH(C_2H_5)_2$, т. кип. 150—154°/1 *мм*; $CH_3CH_2CH_2$-$CH(CH_3)$—, т. кип. 112—115°/1 *мм*; $CH_3CH_2CH_2CH_2$-$CH(CH_3)$—, т. кип. 130—134°/3 *мм*; цитрата β-диэтиламиноэтилового эфира α-1-метилпропилфенилуксусной к-ты, т. пл. 116—118°; йодметилата β-диэтиламиноэтилового эфира α-1-метилпропилфенилуксусной к-ты, т. пл. 101—103°; бромэтилата β-диэтиламиноэтилового эфира α-1-метилпропилуксусной к-ты, т. пл. 118—120°; бромэтилата β-диэтиламиноэтилового эфира α-1-метилпропилфенилуксусной к-ты, т. пл. 143—144°. Получены также эфиры общей ф-лы: C_6H_5—CH(R)COO-C_nH_{2n}—R′, где 1) R = $CH_3CH_2CH(CH_3)$—, C_nH_{2n} = = —CH_2—CH_2— (так же, как и во всех других нижеприведенных 4 примерах), R′ = —$N(CH_3)_2$, т. кип. 158°/5 *мм*, т. пл. цитрата 74—76°; 2) R = —CH_2CH-$(C_4H_9)C_2H_5$, R′ = —$N(C_2H_5)_2$, т. кип. 197—202°/6 *мм*, т. пл. цитрата 96—97°; 3) R = CH_3—CH_2—$CH_2CH(CH_3)$—, R′ = $N(C_2H_5)_2$, т. кип. 170—171°/2 *мм*, т. пл. цитрата 103—105°; 4) R = $CH_3CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)$—, R′ = = —$N(C_2H_5)_2$, т. кип. 193—198°/10 *мм*, т. пл. цитрата 96—97°; 5) R = $CH_3CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)$—, R′ = = —$N(CH_3)_2$, т. кип. 184—186°/13 *мм*, т. пл. 67—70°. Получены четвертично-аммониевые соединения общей ф-лы C_6H_5—CH(R)—COO—C_nH_{2n}—R′, где 1) R = CH_3CH_2—$CH(CH_3)$—, C_nH_{2n} = —CH_2—CH_2—, R′N-$(CH_3)_3J$, т. пл. 102—105°; 2) R = $CH_3CH_2CH(CH_3)$—, C_nH_{2n} = —CH_2—CH_2—, R′ = —$N(CH_3)_3Br$, т. пл. 112—116°; 3) R = $CH_3CH_2CH(CH_3)$—, C_nH_{2n} = —CH_2—CH_2—, R′ = —$N(C_2H_5)_2$-*изо*-$C_4H_9 \cdot Br$, т. пл. 84—87°. Л. Михельсон

68487 П. Соли хинолина и фталаминовых кислот. Райс, Гешиктер (Quinoline salts of amic acids. Rice Leonard M., Geschickter Charles F.) [The Geschickter Fund for Medical research, Inc.]. Пат. США 2720525, 11.10.55

Указанные соли готовят с NN-диалкилзамещ. фталаминовой к-той в органич. р-рителе (ацетон). Были получены соли следующих к-т: NN-диэтил- или -диметил-*цис*-Δ^4-тетрагидрофталаминовой, NN-диэтил- или -диметилфталаминовой, NN-диметил- или NN-диэтилгексагидрофталаминовой. Эти соли являются химиотерапевтич. препаратами пролонгированного действия, применяемыми против астмы, сенной лихорадки и других аллергич. заболеваний. М. Старосельская

68488 П. Способ получения нового двузамещенного амида никотиновой кислоты (Verfahren zur Herstel-

lung eines neuen disubstituierten Nicotinsäureamids) [Cilag A.-G.]. Швейц. пат. 302444, 16.12.54

В доп. к швейц. пат. 296180 (**РЖХим, 1956, 76208**) для получения N-(1,2-дифенилэтил)-N′-(2[1]-диэтиламиноэтил)-амида никотиновой к-ты (т. пл. 89—91°, хлоргидрат, т. пл. 185—186°) Na-соль никотиновой к-ты кипятят в диоксане с хлорангидридом N-(1,2-дифенилэтил)-N-(β-диэтиламиноэтил)-карбаминовой к-ты. Ю. В.

68489 П. Способ получения изоникотиновой кислоты. **Уцуми Исаму** [Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 6429, 9.10.54

Смесь равных объемов C_2H_2 и NH_3 пропускают при 300° над катализатором, содержащим 20% CdO (полученным смешением $CdCO_3$ с каолином, сушкой и прокаливанием), и из полученного конденсата выделяют фракцию с т. кип. 140—145°. 10 *мл* этой фракции (скорость 0,05 *мл/мин*) в токе N_2 (скорость 300 *мл/мин*) при 350° пропускают над 15 *мл* катализатора, содержащего $V_2O_5 - MoO_3$ (10 : 1) на пемзе, после чего выделяют 1,31 *г* изоникотиновой к-ты, выход 22,4%, 4 *мл* непрореагировавшего исходного продукта и некоторое кол-во воды. С. Петрова

68490 П. Амиды 9-карбазолкарбоновых кислот, замещенные основными группами. **Кьюсик** (Basically substituted 9-carbazolecarboxamides. Cusic John W.) [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2719850, 4.10.55

Производные карбазола, содержащие у атома N цикла группу —CON(R)ANR′R″, где R — низший циклоалкильный, аралкильный или арильный радикал, A — низший алкиленовый радикал, а R′ и R″ — низшие алкильные радикалы, которые могут образовывать гетероциклы с атомом N, получают конденсацией 9-карбазолкарбонилхлорида (I) и амина в бутаноле. С нетоксичными неорганич. и органич. к-тами могут быть получены соответствующие соли, а также четвертичные аммониевые соединения. Из I и N-диметиламиноэтилгексагидроанилина получен амид N-(β-диметиламиноэтил)-N-циклогексил-9-карбазолкарбоновой к-ты, хлоргидрат, т. пл. 117—120°. Аналогично получены амид N-(β-диизопропиламиноэтил)- N-циклопентил- 9- карбазолкарбоновой к-ты, высококипящее желтое масло. Анилид N-(β-диэтиламиноэтил)-9-карбазолкарбоновой к-ты, хлоргидрат, т. пл. 207—208°, амид N-(γ-диметиламинобутил)-N-(3,4-ксилил)-9-карбазолкарбоновой к-ты, высококипящее желто-оранжевое масло, амид N-(β-диэтиламиноэтил)-N-бензил-9-карбазолкарбоновой к-ты, хлоргидрат, т. пл. 205—206°, амид N-(β-диэтиламиноэтил)-N-(α-фенилэтил)-9-карбазолкарбоновой к-ты, хлоргидрат, т. пл. 211—212° (из разб. изопропанола). Лекарственные в-ва, предназначенные для регулирования сердечной деятельности и понижения кровяного давления. М. Старосельская

68491 П. Гетероциклоацильные производные гидразонов углеводов. **Йейл, Бернстейн** (Heterocyclic acid hydrazones of carbohydrates. Yale Harry Louis, Bernstein Jack) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2733237, 31.01.56

Патентуются 2-фуроильные и 2-тиофенкарбонильные производные гидразонов углеводов, содержащих ⩽12 атомов C, в частности гексоз. Напр., к р-ру 36 *г* глюкозы в 20 *мл* теплой воды прибавляют 400 *мл* теплого абс. спирта и 25,2 *г* 2-фуроилгидразида, кипятят 8 час., выдерживают при 20° 12—16 час. Потиранием стенки вызывают кристаллизацию, получают 26 *г* 2-фуроилгидразона глюкозы, т. разл. 174—175° (из CH_3OH). К р-ру 9 *г* глюкозы в 25 *мл* кипящей воды прибавляют 500 *мл* абс. спирта, 7,1 *г* гидразида 2-тиофенкарбоновой к-ты, кипятят 8 час., получают 2-тиофенкарбонилгидразон глюкозы, т. пл. 190—192°. Упомянуты также гидразиды 3-фуран-, 3-тиофен-, 2-, 4-, 5-тиазол-, 4-оксазол-, 4-тиазолидин-, 4-оксазолидин-, 2-бензофуран-, 2-тионафтен-, 1,2-пиран-2-, тетрагидропиран-3-, а также их замещенных: 5-амил-2-тиофен-, 3-метил-2-фуран-, 2,5-диметилтетрагидро-2-фуран-, 2-метил-2-фуранкарбоновых к-т и дегидрослизевой к-ты. Средства против микобактерий, особенно против туберкулеза. О. Магидсон

68492 П. Тиосемикарбазон 2-тиофенальдегида и некоторые его замещенные производные. **Клеменс, Эйкел** (Thiophene-2-carboxaldehyde thiosemicarbazone and certain substitution derivatives. Clemence Le Roy W., Eichel Herman J.) [Abbott Lab.]. Пат. США 2746972, 22.05.56

Обладающие высокой противотуберкулезной активностью тиосемикарбазоны (I) 2-тиофенальдегида (II), замещ. в положениях 3, 4 и 5 тиофенового кольца Cl, Br, NO_2, NH_2 или алкилом с 1—4 атомами C, получают конденсацией II с тиосемикарбазидом (III) в присутствии органич. р-рителя. Получаемые продукты нерастворимы в воде и могут быть выделены осаждением из этанольного р-ра прибавлением воды с последующей перекристаллизацией из этанола. Синтезированы I следующих II: 5-Cl-II, т. пл. 157—158°; 5-Br-II, т. пл. 174—175°; 5-CH_3-II, т. пл. 142—144°; 5-NO_2-II, т. пл. 245—250°; 3-CH_3-5-NO_2-II, т. пл. 212—215° (разл.); 5-NH_2-II; диацетат 5-NO_2-II, т. пл. 66—68°. Кроме того получен I 2-тиенилальдегида. **Пример.** ~18 *г* 5-Cl-II и 11,2 *г* III кипятят 7 час. в 150 *мл* абс. C_2H_5OH и оставляют стоять 12 час. в холодильнике. Выпавшие кристаллы отфильтровывают; по добавлении к спирт. фильтрату воды выпадает новая порция кристаллов. Объединив обе порции, их дважды обрабатывают спирт. р-ром в присутствии обесцвечивающего угля; для полного растворения кристаллов р-р нагревают и еще теплым фильтруют. При стоянии выпадают кристаллы, т. пл. 157—158° (из сп.). Аналогично получены и другие патентуемые соединения. Самыми активными из I оказались те, в которых заместителем является Cl. Т-ра пл. I из незамещенного II 182—184°. Л. Михельсон

68493 П. Тетрапиридилалкилендиамины. **Кавеллито** (Tetrapyridyl-alkylendiamines. Cavallito Chester John) [Irwin, Neisler and Co.]. Пат. США 2732378, 24.01.56

Патентуются тетрапиридилалкилендиамины общей ф-лы: $(2\text{-}C_5H_4N)_2N—C_nH_{2n}—N(2\text{-}C_5H_4N)_2$, где $n = 3—12$, соли их, а также способ получения, состоящий в воздействии на Na-производное дипиридиламина алкилендигалогенида в присутствии органич. р-рителя при 60—150°. Получаемые основания и их соли с к-тами не имеют определенных т-р плавления. Смесь из 0,2 моля 2,2′-дипиридиламина (I) в 400 *мл* сухого толуола и 0,2 моля NaH кипятят при перемешивании в атмосфере N_2 8 час., затем к смеси постепенно прибавляют 0,1 моля 1,6-дибромгексана и продолжают кипятить при перемешивании 16 час. По охлаждении фильтруют, фильтрат концентрируют, аморфный остаток промывают теплым гептаном. Выделяют 1,6-*бис*-I-гексан (II). Аналогично получают 1,10-*бис*-I-декан (III). Нагревают II в спирте с 3 молями CH_3J 3 часа, охлаждают, прибавляют 100 *мл* эфира, выделяют 1,6-*бис*-йодметилат II, т. пл. 98—100°. 1,10-*бис*-йодэтилат-III, т. пл. 78—82°; 1,10-*бис*-йод-*н*-амилат-III, т. пл. 80°; 1,10-*бис*-йодметилат-III, т. пл. 88°. Соединения обладают бактерицидным, противогрибковым и трихомонацидным действием. О. Магидсон

68494 П. Способ получения хлоргидрата ω-гидразино-γ-пиколина. **Такэда Токухару, Маэсима Есико, Юкиката Хисаси** [Токио дайгаку дэнсэмбё кэнкюсётё]. Японск. пат. 6117, 31.08.55

Хлоргидрат ω-гидразино-γ-пиколина (I) получают обработкой гидразингидратом (II) тиосемикарбазона γ-пиридинальдегида (III) с образованием γ-пиридил-

альдегидогидразона, последующим его ацетилированием, восстановлением и гидролизом разб. HCl. К 19,6 *г* гидразида изоникотиновой к-ты в 124 *мл* C_5H_5N прибавляют 26 *г* бензолсульфохлорида, оставляют 1 час стоять и отгоняют в вакууме пиридин, остаток разбавляют водой со льдом и кристаллизацией осадка из спирта выделяют 1-изоникотинил-2-бензолсульфонилгидразин (**IV**). Смесь 16 *г* **IV**, 9,6 *г* безводн. соды, 5,8 *г* тиосемикарбазида и 51,2 *мл* глицерина нагревают 2 мин. при 160°, разбавляют 64 *мл* воды, охлаждают и отфильтровывают **III**, т. пл. 220° (разл.). Смесь 19 *г* II, 57 *мл* ~ 80%-ного **II** и ~ 1 *г* PbO кипятят ~ 2 часа при перемешивании, упариванием в вакууме удаляют избыток **II**, разбавлением жидкого остатка CH_3OH выделяют и отфильтровывают осадок, вновь упаривают в вакууме и выделяют осадок; к продукту прибавляют ~ 4-кратное кол-во $(CH_3CO)_2O$, по окончании р-ции охлаждают и отфильтровывают ацетильное производное, промывают $(CH_3CO)_2O$ и кристаллизуют из этилацетата γ-пиридинальдегидоацетилгидразон (**V**), т. пл. 139,5° (из водн. сп.). 6 *г* **V** восстанавливают H_2 в спирт. среде в присутствии 3 *г* 5%-ного $Pd/BaSO_4$, отгоняют в вакууме р-ритель и гидролизом остатка ~ 30 мин. кипячением в 10%-ной HCl и упариванием в вакууме получают ~ 3 *г* **I**.

С. Петрова

68495 П. Способ получения азотсодержащих производных 2-фенилиндолов. Шиндлер, Хефлигер (Verfahren zur Herstellung von basischen Derivaten des 2-Phenylindols. Schindler Walter, Häfliger Franz) [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 319060, 15.03.57

Р-цией замещ. индолов или индолинов с хлоргидратом 2-хлорметилимидазолина (I) синтезированы обладающие симпатиколитич. свойствами 2-фенил-(**IIа**), 2-(*n*-хлорфенил)-5-хлор-(**IIб**), 2-фенил-6-метокси-(**IIв**), 2-(*n*-хлорфенил)-(**IIг**), 2-фенил-5-хлор (**IIд**), 2-(*n*-толил)-(**IIе**), 2-фенил-5-метил-(**IIж**), 2-фенил-3-метил-(**IIз**) и 2-фенил-3-этил-(**IIи**)-1-R-индолы и 2-фенил-(**IIIа**), 2-(3-метоксифенил)-(**IIIб**), 2-(3-оксифенил)-(**IIIв**), 2-(*n*-толил)-(**IIIг**) и 2-(3-метоксифенил)-6-метокси-(**IIIд**)-1-R-индолины, где R — имидазолинил-2-метил. При применении вместо I хлоргидрата 2-хлорметил-3,4,5,6-тетрагидропиримидина получены 1-R′-2-фенилиндол (**IVа**) и 1-R′-2-фенилиндолин (**IVб**), где R′ — тетрагидропиримидил-2-метил. К р-ру 4,75 *г* 2-фенилиндола в 50 *мл* C_6H_6 приливают при 40—50° взвесь 1,15 *г* $NaNH_2$ в 30 *мл* C_6H_6, кипятят 45 мин., постепенно добавляют при 50—60° бензольный р-р 4,8 *г* **I**, кипятят 3 часа, разбавляют водой, органич. слой извлекают 2 н. CH_3COOH, вытяжку подщелачивают и извлекают этилацетатом **IIа**, т. пл. 181—182° (из сп.-эф.). Смесь 10 *г* 2-(*n*-хлорфенил)-5-хлориндола и 5 *г* **I** нагревают 6 час. при 155—160° в атмосфере N_2, продукт извлекают водой, подщелачивают NH_3 и отделяют **IIб**, т. пл. 268—270° (из сп.). Аналогично получают (указаны в-во и т. пл. в °С): **IIв**, 179—180; **IIг**, 220—223; **IIд**, 240—241; **IIе**, 210—212; **IIж**, 226—228; **IIз**, —; **IIи**, —; **IIIа**, 139—140; **IIIг**, 160; **IIIд**, 140; **IVа**, 200—201; **IVб**, 185. 13 *г* 2-(3-метоксифенил)-индолина и 6,5 *г* I нагревают 6 час. при 150—160°, продукт смешивают с 60 *мл* спирта, выливают в 180 *мл* воды, извлекают эфиром, подщелачивают конц. р-ром NaOH, отделяют **IIIб**, т. пл. 140° (из этилацетата), фильтрат подкисляют HCl, подщелачивают NH_3 и получают **IIIв**, т. пл. 224—225° (из CH_3OH).

Э. Бамдас

68496 П. 3-оксиметил-4-фенилтетрагидропиридины и их сложные эфиры. Шмидл, Мансфилд (3-hydroxymethyl-4-phenyltetrahydropyridines and their esters. Schmidle Claude J., Mansfield Richard C.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2748140, 29.05.56

Взаимодействием N-замещ. 4-арил-1,2,3,6-тетрагидропиридинов (**I**) с CH_2O в присутствии H_2SO_4 получают 3-оксиметил-I (**II**), превращаемые с карбоновыми к-тами или их ангидридами в сложные эфиры (**III**). Последние получают также при непосредственной р-ции I с CH_2O и органич. к-тами или их ангидридами в присутствии H_2SO_4. Синтез I осуществляют действием сильных минер. к-т при 75—150° на 3-замещ. 6-метил-6-арилтетрагидро-1,3-оксазины (**IV**), получаемые р-цией $C_6H_5C(CH_3)=CH_2$ с CH_2O и первичными алифатич. аминами в присутствии галоидоводородов. Смесь 75 *мл* воды, 150 *г* конц. H_2SO_4 и 74 *г* IV (3-*н*-бутил) размешивают 6 час. при ~ 100°, выливают в 500 *мл* воды, обрабатывают толуолом, подщелачивают р-ром NaOH и извлекают толуолом; получают I (N-*н*-бутил, арил = C_6H_5), выход 50 *г*, т. кип. 115—120°/0,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,5440. Аналогично получают следующие I (указаны заместитель у азота, арил, т. кип. в °С/*мм*): *н*-C_6H_{13}, C_6H_5, 137—142/0,75, $n^{25}D$ 1,5347; CH_3, C_6H_5 (**Iа**), 80—95/0,75; $C_6H_5CH_2$, 4-$CH_3C_6H_4$, 168—175/0,7. Смесь 165 *мл* воды, 117 *г* конц. H_2SO_4 и 99 *г* 91%-ного параформальдегида (**V**) нагревают до растворения, прибавляют при 50° 132 *г* **Iа**, размешивают 7 час. при ~100°, оставляют на ~ 12 час., выливают в 1 *л* воды, подщелачивают р-ром NaOH и извлекают C_6H_6; получают **II** (N-метил, арил-C_6H_5) (**IIа**), выход 90 *г*, т. кип. 130—140°/1 *мм*, т. пл. 98—100° (из бзл.-гептана). Аналогично получают следующие **II** (указаны заместитель у азота, арил, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С): *н*-C_4H_9, C_6H_5, 145—160/0,7, —, $n^{25}D$ 1,5412; $C_6H_5CH_2$, 4-$CH_3C_6H_4$, 200—210/1, 102—104 (из гептана). **IIа** получают также описанным выше образом из 146 *г* **IV** (3-метил) и 99 *г* 91%-ного **V** в присутствии 117 *г* конц. H_2SO_4 и 165 *мл* воды; выход 67 *г*. К смеси 100 *г* 20%-ного р-ра NaOH и 8 *г* **IIа** прибавляют 18,2 *г* C_6H_5COCl, взбалтывают, охлаждают и извлекают эфиром; получают **III** (N-метил, арил-C_6H_5, ацил-C_6H_5CO), выход 10 *г*, т. пл. 80—83° (из гептана). Смесь 58 *г* **IIа**, 250 *г* $(C_2H_5CO)_2O$ и 1 *г* конц. H_2SO_4 размешивают 3 часа при 100—110°, упаривают до ~ 200 *мл*, выливают в 1 *л* воды, обрабатывают толуолом (100 *мл* × 2), подщелачивают р-ром NaOH и извлекают толуолом; получают **III** (N-метил, арил-C_6H_5, ацил-C_2H_5CO), выход 36 *г* т. кип. 125—132°/0,62 *мм*, $n^{25}D$ 1,5368. Аналогично получают **III** (N-метил, арил-C_6H_5, ацил-CH_3CO) (**IIIа**), выход 54 *г* (из 72 *г* **IIа**), т. кип. 117—120°/0,65 *мм*, $n^{25}D$ 1,5425. Смесь 300 *г* лед. CH_3COOH, 15 *г* $(CH_3CO)_2O$, 99 *г* **V** и 117 *г* конц. H_2SO_4 нагревают до растворения, прибавляют 132 *г* **Iа**, размешивают 6 час. при 95—100° упаривают в вакууме, выливают на 1 *кг* льда, подщелачивают и извлекают толуолом; получают **IIIа**, выход 40 *г*. **III** обладают анальгетич. и спазмолитич. свойствами. Описанные спирты и их сложные эфиры могут быть подвергнуты дальнейшим превращениям, напр., при гидратации **II** получают 1-метил-3-оксиметил-4-фенил-4-оксипиперидин, т. пл. 146—148° (из толуола + гептана).

А. Травин

68497 П. Карбаминовые и другие эфиры *бис*-(3-окси-N-замещенных пиперидинийалканов. Бил (*Bis*-(N-substituted-3-carbamyloxy-piperidinium) alkanes; Esters of *bis*-(N-substituted-3-hydroxypiperidinium) alkanes. Biel John H.) [Lakeside Lab., Inc.]. Пат. США 2746965, 2746966, 22.05.56

Патентуются соединения общей ф-лы: $[CH_2(R'R''NCOO)CHCH_2CH_2CH_2\overset{+}{N}R''']_2=(CH_2)_n \cdot 2(X^-)$, где R′ — низший алкил, фенил, R″ — низший алкил, фенил, аралкил, R‴ — низший алкил, аралкил, *n* — 2—10, X — нетоксич. анион. Водн. р-р 15 *г* хлоргидрата N-метил-3-N′,N′-диметилкарбамилоксипиперидина силь-

но подщелачивают K_2CO_3 и извлекают эфиром, экстракт сушат K_2CO_3, эфир отгоняют, остаток растворяют в 50 *мл* *изо*-C_3H_7OH, прибавляют 7,83 *г* пентаметилендибромида и выдерживают при 30°. Выпавший осадок дибромида 1,5-*бис*-(N-метил-3-N′,N′-диметилкарбамилоксипиперидиний)-пентана отделяют, промывают ацетоном. Выход 2,3 *г* (11%), т. пл. 241—243°. Приведены еще три дибромида аналогичного строения, без указания констант (пат. 2746965).

Соединения вышеуказанной ф-лы, где вместо R′R″N стоит остаток R′R″R‴C (R′ — H, OH, низший алкил, R″ — H, низший алкил, C_6H_5, R‴ — H, низший алкил, C_6H_5, 2-тиенил; заместитель у N — алкил, аралкил). К 24,4 *г* N-этил-3-пиперидилдифенилацетата прибавляют 8,7 *г* пентаметилендибромида в 75 *мл* *изо*-C_3H_7OH, выдерживают 5 дней при 20°, нагревают затем 8 час. при 70°, сгущают в вакууме досуха, остаток растирают под сухим эфиром. Выход дибромида *бис*-1,5-(N-этил-3-дифенилацетоксипиперидиний)-пентана 19 *г* (100%), т. пл. 74° (разл.). Водн. р-р хлоргидрата N-этил-3-бензилоксипиперидина нейтрализуют K_2CO_3, извлекают эфиром, экстракт сушат K_2CO_3, отгоняют, остаток в изопропаноле нагревают 24 часа при 70° с пентаметилендибромидом. Выход дибромида *бис*-1,5-(N-этил-3-бензилоксипиперидиний)-пентана 23%, т. пл. 90° (разл.). Аналогично получают ряд других дибромидов (пат. 2746966). Указанные соединения высокоактивны как ганглиоблокирующие и гипотенсивные средства.

О. Магидсон

68498 П. **Замещенные пиперидины. Спербер, Виллани, Папа** (Substituted piperidines. **Sperber Nathan, Villani Frank J., Papa Domenik**) [Schering Corp.]. Пат. США 2739968, 27.03.56

Патентуются замещ. 4-пиперидилидены общей ф-лы $RR'C{=}CCH_2CH_2NR'''CH_2CH_2$ (R и R′ — фенил, низший
|________________|
алкил, алкокси, окси, галоидозамещ. фенил, бензил, циклогексил, циклогексенил, пиридил, тиенил, тиазил; R″ — низший алкил), а также их четвертичные соли и соли с к-тами. Соединения эти обладают противогистаминной, противоспастич., противоацетилхолиновой и анальгетич. активностью. Смесь 24,6 *г* изоникотиновой к-ты, 100 *мл* H_2O, 3—5 *мл* конц. HCl и 1 *г* PtO_2 гидрируют при 4 *атм*. Выделяют хлоргидрат изонипекотиновой к-ты (I), т. пл. 293°. Из **I** с 90%-ной HCOOH и 37%-ным формалином получают хлоргидрат N-метилизонипекотиновой к-ты (II), т. пл. 225—226°, который с $SOCl_2$ и $AlCl_3$ дает 4-бензоил-N-метилпиперидин (III), т. кип. 122—125°/0,5—1 *мм*. К р-ру бутил-Li, приготовленному из 1 *г* Li, 100 *мл* безводн. эфира и 9,6 *г* сухого C_4H_9Br, прибавляют при −40° 11,06 *г* 2-бромпиридина и перемешивают 30 мин., затем прикапывают р-р 10,2 *г* **III** в 50 *мл* эфира и перемешивают при 20° 7 час., после обработки выделяют фенил-(2-пиридил)-(N-метил-4-пиперидил)-К (К — карбинол) (IV), т. пл. 125° (из *н*-гексана). Из **IV** с $SOCl_2$ кипячением 2—10 час. получают фенил-(2-пиридил)-(N-метил-4-пиперидилиден)-метан. Аналогично из N-метилизонипекотиновой к-ты получают через хлорангидрид с C_6H_5Cl 4-(*n*-хлорбензоил)-N-метилпиперидин, т. пл. 124° (из *н*-гексана) и его превращают в (*n*-хлорфенил)-(2-пиридил)-(N-метил-4-пиперидил)-К, т. кип. 223—225°/5 *мм*. Дегидратация последнего дает (*n*-хлорфенил)-(2-пиридил)-(N-метил-4-пиперидилиден)-метан, густое желтое масло [ниже МП — (N-метил-4-пиперидил)]. К C_6H_5MgBr, приготовленному из 31,4 *г* C_6H_5Br + + 4,9 *г* Mg в 100 *мл* эфира прибавляют 18,5 *г* **III** в 200 *мл* эфира, нагревают 4 часа, выделяют дифенил-МП-К (V), т. пл. 130—131° (из бзл.-петр. эф.), хлоргидрат, т. пл. 290°, йодметилат, т. пл. 266—267°; V после дегидратации образует дифенил-(N-метил-4-пиперидилиден)-метан, т. пл. 52—53°, йодметилат, т. пл. 260—261°, хлорметилат, т. пл. 182°, его гидрат, т. пл. 221—222°, бромэтилат, т. пл. 204—205°, хлорэтилат, т. пл. 140—141°, йодэтилат, т. пл. 255°, бромметилат, т. пл. 247°. Далее описаны: (*n*-хлорфенил)-фенил-МП-К, т. пл. 142°, а из него (*n*-хлорфенил)-фенил-(N-метил-4-пиперидилиден)-метан, т. кип. 155—156°/6 *мм*; хлоргидрат фенил-(2-пиридил)-МП-К, т. пл. 85—90°; йодметилат, т. пл. 223,5—224,5°; 4-(*n*-метоксибензоил)-N-метилпиперидин, т. кип. 136—139°/2 *мм*. Из него с 2-C_5H_4NLi — (*n*-метоксифенил)-(2-пиридил)-МП-К, а из него (*n*-метоксифенил)-(2-пиридил)-(N-метил-4-пиперидилиден)-метан; фенил-(*n*-метоксифенил)-МП-К, т. кип. 202—209°/2 *мм*, т. пл. 128—129°, а из него соответствующий пиперилиденметан. К р-ру 0,5 моля C_6H_5Li в 500 *мл* эфира прибавляют 0,5 моля 4-бензилпиридина, перемешивают при 20° 1 час, охлаждают льдом + NaCl и прикапывают 0,5 моля циклогексанона, перемешивают несколько часов при 20° и разлагают льдом и HCl-к-той, подщелачивают и выделяют фенил-(1-оксициклогексил)-(4-пиридил)-метан, его превращают в йодметилат или йодэтилат и восстанавливают H_2/PtO_2 в фенил-(1-оксициклогексил)-МП-метан (VI). Аналогично из 4-бензилпиридина и $C_6H_{11}Br$ получают фенилциклогексил-(4-пиридил)-метан (VII), т. кип. 168—175°/1 *мм*, т. пл. 84—85° (из петр. эф.), его превращают в йодметилат, т. пл. 214—215° (из CH_3OH-эф.). При гидрировании последнего над PtO_2 образуется йодгидрат фенилциклогексил-МП-метан, т. пл. 186—187°, основание (VIII), т. кип. 156—160°/1,5 *мм*, йодметилат, т. пл. 208—209°. При восстановлении **VII** в абс. спирте Na образуется фенилциклогексил-(4-пиперидил)-метан, т. кип. 155—162°/1,5 *мм*. Аналогично получают дифенил-(4-пиридил)-К, т. пл. 231—232° (из сп.-воды), который гидрируют с скелетным Ni при 160—170° и 100 *атм* 11 час. в дифенил-МП-метан, т. пл. 88—89° (из петр. эф.), йодметилат, т. пл. 257—258°. Далее описаны: дифенил-(N-метил-3-пиперидил)-К, т. пл. 147—148° (из сп.-воды), йодметилат, т. пл. 263—264°; дифенил-(N-метил-3-пиперидилиден)-метан, т. кип. 135—138°/0,5 *мм*, йодметилат, т. пл. 217—218°, фенил-(2-тиазил)-(4-пиридил)-метан, который гидрируют на PtO_2 в соответствующий пиперидин, который после метилирования дает фенил-(2-тиазил)-МП-метан; при нагревании **VI** с 80%-ной H_2SO_4 при 100° получают фенил-Δ^1-циклогексенил-МП-метан, т. кип. 122—127°/4—5 *мм*. При гидрировании над PtO_2 последний → **VIII**. К перемешиваемой взвеси 0,1 моля $NaNH_2$ в 300 *мл* $CH_3C_6H_5$ прикапывают 0,1 моля фенил-(N-метил-4-пиперидилиден)-ацетонитрила, нагревают при 100° 1 час и постепенно прибавляют 0,1 моля $C_6H_5CH_2Cl$, кипятят 8 час., получают после обработки и перегонки в вакууме бензилфенил-(N-метил-4-пиперидилиден)-ацетонитрил (IX). Из **IX** получают 1,2-дифенил-1-(N-метил-4-пиперидилиден)-этан. Далее описаны: дифенил-(N-этил-4-пиперидилиден)-метан, т. кип. 150—155°/1 *мм*, йодэтилат, т. пл. 263—264°, бромэтилат, т. пл. 232—233°. К р-ру $C_6H_{11}MgCl$ в эфире прибавляют N-метил-4-бензоилпиперидин. Получают фенилциклогексил-МП-К, т. пл. 144—145°, йодметилат, т. пл. 254,5—255°; аналогично: фенил-(2-тиенил-)МП-К, т. пл. 141—142°, хлоргидрат, т. пл. 238—239°, фенил-(2-тиенил)-(N-метил-4-пиперидилиден)-метан (X), т. кип. 153—157°/1 *мм*, йодэтилат, т. пл. 255—256°; фенил-(2-тиенил)-МП-метан гидрированием **X**. Из 2-тиенил-MgBr и этилового эфира N-этилизонипекотиновой к-ты получают ди-(2-тиенил)-(N-этил-4-пиперидил)-К, т. пл. 120—121° (из сп.); аналогично: фенилбензил-МП-К, т. пл. 116—117°, хлоргидрат, т. пл. 244—245°; фенилбензил-(N-метил-4-пиперидилиден)-метан, т. кип. 162—166°/0,5 *мм*, йодметилат, т. пл. 263—264°; фенил-(*н*-пропил)-МП-К, т. кип. 137—143°/1 *мм*, йодэтилат, т. пл. 197—198°; фенил-

(*н*-пропил)-(N-метил-4-пиперидилиден)-метан, т. кип. 117—119°/2 *мм*; фенил-(*н*-пропил)-(4-пиридил)-К, т. кип. 165—175°/2 *мм*; фенил-*изо*-пропил-МП-К, т. кип. 130—135°/1—2 *мм*; фенил-*изо*-пропил-(N-метил-4-пиперидилиден)-метан, т. кип. 110—115°/3—4 *мм*; 2,4-диметил-3-МП-пентанол-3, т. кип. 130—135°/6—7 *мм* из метил-N-метилизонипекотата и *изо*-C_3H_7MgBr. Смешивают при 0° 11 *г* **IV** в 100 *мл* бензола с 12 *г* $SOCl_2$, перемешивают несколько часов и прикапывают разб. NaOH при т-ре не выше 20° до щел. р-ции, бензольный слой сушат, остаток растворяют в 150 *мл* CH_3COOH, прибавляют 20 *г* Zn-пыли и 4 часа нагревают при 100°, получают фенил-(2-пиридил)-МП-метан, т. пл. 92—93°; аналогично: (*п*-хлорфенил)-(2-пиридил)-МП-метан, т. кип. 190—195°/3—4 *мм*, йодметилат, т. пл. 202—203°. Далее описаны: дифенил-(N-этил-4-пиперидил)-К, т. пл. 93—94°; дифенил-(N-этил-3-пиперидил)-К, т. пл. 102—103°, хлоргидрат, т. пл. 216--217°; дифенил-(N-метил-2-пиперидил)-К, т. пл. 92—93°; дифенил-(N-изопропил-4-пиперидил)-К, т. пл. 133—134°; ди-(*п*-метилфенил)-МП-К, т. пл. 190—191°; дифенил-(N-*н*-пропил-4-пиперидил)-К, т. пл. 125—126°; дифенил-(N-изобутил-4-пиперидил)-К, т. пл. 136—137°; ди-(*п*-метоксифенил)-МП-К, т. пл. 161—162°; ди-(циклогексил)-МП-К, т. пл. 126—127°; фенилэтил-МП-К, т. пл. 108—109°; фенил-(*м*-хлорфенил)-МП-К, т. пл. 135—136°; фенил-(*п*-метилфенил)-МП-К, т. пл. 143—144°; фенил-(*н*-гексил)-МП-К, т. кип. 164—167°/1 *мм*; фенил-(*н*-бутил)-МП-К, т. кип. 140—145°/3 *мм*; фенилизобутил-МП-К, т. пл. 112—113°; фенил-(Δ^1-циклогексенил)-МП-К, т. кип. 176—182°/2 *мм*, т. пл. 104—105°; фенил-(*н*-пропил)-(N-этил-4-пиперидил)-К, т. кип. 144—147°/1 *мм*; фенил-(2-тиенил)-(N-этил-4-пиперидил)-К, т. кип. 196—198°/2 *мм*, т. пл. 104—105°; фенил-(*н*-пропил)-(N-этил-3-пиперидил)-К, т. кип. 140—150°/2 *мм*; т. пл. 89—90°; *п*-хлорфенил-(*н*-пропил)-МП-К, т. пл. 135—136°; *п*-метоксифенил-(*н*-пропил)-МП-К, т. кип. 165—170°/2 *мм*; фенил-(*н*-пропил)-(N-изопропил-4-пиперидил)-К, т. кип. 143—153°/0,5 *мм*; [далее МП-иден — (N-метил-4-пиперидилиден), а П-иден — 4-пиперидилиден]: метилсульфат дифенил-МП-иденметана, т. пл. 204—205°; хлорбензилат, т. пл. 158—159°; фенилциклогексил-МП-иденметан, т. кип. 155—164°; йодметилат, т. пл. 192—193°; цитрат фенил-(*н*-пропил)-МП-иденметана, т. пл. 144—145°; фенилизобутил-МП-иденметан, т. кип. 106—109°/1 *мм*; йодметилат, т. пл. 153—154°; фенил-(*н*-бутил)-МП-иденметан, т. кип. 120—124°/1 *мм*, цитрат, т. пл. 149—150°; фенил-(*н*-гексил)-МП-иденметан, т. кип. 145—148°/0,5 *мм*; метилсульфат фенил-(*п*-хлорфенил)-(N,N-диметил-П-иден)-метана, т. пл. 157—158°; фенилэтил-МП-иденметан, т. кип. 109—111°/1,5 *мм*; цитрат, т. пл. 150—151°; метилсульфат дифенил-(N,N-диметил-П-иден)-метана, т. пл. 196—197°; хлоргидрат дифенил-(N-этил-П-иден)-метана, т. пл. 237—274°; фенил-(*н*-пропил)-(N-этил-П-иден)-метан, т. кип. 116—123°/5 *мм*; цитрат, т. пл. 113—114°; цитрат фенил-(2-тиенил)-МП-иденметана, т. пл. 154—155°; метилсульфат фенил-(2-тиенил)-(N,N-диметил-П-иден)-метана, т. пл. 178—179°; *п*-хлорфенил-(*н*-пропил)-МП-иденметан, т. кип. 130—139°/1 *мм*; цитрат, т. пл. 142—143°; фенил-(2-тиенил)-(N-этил-П-иден)-метан, т. кип. 174—176°/3 *мм*, метилметосульфат, т. пл. 190—191°; цитрат, т. пл. 148—149°; метилсульфат ди-(*п*-метоксифенил)-(N,N-диметил-П-иден)-метана, т. пл. 178—179°; цитрат. т. пл. 145—146°; хлоргидрат дифенил-МП-иденметана, т. пл. 254—255°; бромгидрат дифенил-МП-иденметана, т. пл. 277—278°; хлоргидрат *п*-оксифенилфенил-МП-иденметана, т. пл. 266—267°, метилметосульфат, т. пл. 190—191°; дифенил-(N-метил-2-пиперидилиден)-метан, т. кип. 155—160°/2 *мм*, йодметилат, т. пл. 193—194°; дифенил-(N-этил-3-пиперидилиден)-метан, т. кип. 164—168°/1 *мм*, т. пл. 84—95°; йодизопропилат дифенил-МП-иденметана, т. пл. 243—244°; дифенил-(N-изопропил-П-иден)-метан, т. кип. 157—165°/1 *мм*, йодизопропилат, т. пл. 232—233°; фенил-(*н*-пропил)-(N-этил-3-пиперидилиден)-метан, т. кип. 127—131°/1 *мм*, метилметосульфат, т. пл. 189—190°; ди-(*п*-метилфенил)-МП-иденметан, т. кип. 185—188°/2 *мм*, т. пл. 110—111°, метилметосульфат, т. пл. 170—171°; фенил-(*п*-метилфенил)-МП-иденметан, т. кип. 173—180°/2 *мм*, йодметилат, т. пл. 215—216°; фенил-(Δ^1-циклогексенил)-МП-иденметан, т. кип. 162—168°/2 *мм*; фенил-(*о*-метоксифенил)-МП-иденметан, т. кип. 180—187°/2 *мм*; фенил-(*н*-пропил)-(N-изопропил-П-иден)-метан, т. кип. 118—125°/1 *мм*, цитрат, т. пл. 141—142°; фенил-(*м*-хлорфенил)-МП-иденметан, т. кип. 166—170°/0,5 *мм*, йодметилат, т. пл. 200—201°; дифенил-(N-*н*-пропил-П-иден)-метан, т. кип. 164—167°/2 *мм*.

О. Магидсон

68499 П. Некоторые 1-(карбэтокси)-4-ацилпиперазины. Голдман (Certain 4 (lower alkyl carboxylic acid acyl) carbethoxypiperazines. Goldman Leon) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2717896, 13.09.55

1-карбэтокси-4-ацилпиперазины с ацильными группами, содержащими 4—6 атомов С, получают из 1-карбэтоксипиперазина и соответствующих галоидангидридов и ангидридов к-т в абс. эфире, бензоле или этилацетате или в водн. р-ре в присутствии галоидводородных акцепторов. Получены 4-*н*-бутирил-I (1-карбэтоксипиперазин = I) (т. кип. в °С/*мм*) 136—138,5/0,6; 4-изобутирил-I, 124/0,2; 4-*н*-валерил-I, 157—158/0,6; 4-изовалерил-I, 121—122/0,15; 4-DL-α-метил-*н*-бутирил-I, 128—132/0,08—0,10; 4-DL-β-метилвалерил-I, 137—140/0,04 и 4-пропионил-I, 145—149/0,3. Обладают успокаивающим действием.

М. Старосельская

68500 П. Способ получения нового кетопирролидина. Гофман, Зури, Тагман (Verfahren zur Herstellung eines neuen Oxopyrrolidins. Hoffmann Karl, Sury Ernst, Tagmann Eugen) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 313054, 30.04.56

Для получения обладающего противоконвульсивным действием 3-фенил-3-(пиридил-2)-2-кетопирролидина (**I**) 100 *г* 3-фенил-3-(пиридил-2)-2,5-дикетопирролидина (**II**), 0,4 *л* сухого C_5H_5N и 200 *г* P_2S_5 нагревают 2 часа при 120—130°, выливают в воду и извлекают $CHCl_3$ 3-фенил-3-(пиридил-2)-2-кето-5-тиокетопирролидин, т. пл. 125—126° (из эф.-петр. эф.), который нагревают 3 часа с ~10-кратным кол-вом скелетного Ni в CH_3OH и выделяют **I**, т. пл. 167—168° (из ацетона). Для получения **II** конденсируют фенил-(пиридин-2)-ацетонитрил с бромуксусным эфиром в присутствии $NaNH_2$, получаемый этиловый эфир (т. кип. 180—183°/0,1 *мм*, т. пл. 87—88°) 1-циан-2-фенил-2-(пиридил-2)-бутанкарбоновой-4 к-ты (**III**, к-та), гидролизуют щелочью в **III**, т. разл. 97—108°, которую растворяют в избытке конц. NH_3, р-р концентрируют в вакууме, нагревают до 260° и получают **II**, т. пл. 128° (из CH_3OH).

Э Бамдас

68501 П. Имидазолиновые производные. Сайнерхолм, Джулс, Саюн (Imidazoline derivativs. Synerholm Martin E., Jules Leonard H., Sahyun Melville) [Melville Sahyun, doing business as Sahyun Lab.]. Пат. США 2731471, 17.01.56

Соединения, повышающие кровяное давление, малотоксичные и длительно действующие общей ф-лы I (*n* — 2 или 3), получают конденсацией этилендиамина (**II**) с 1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтойной (**III**) или 1-инданкарбоновой (**IV**) к-тами, или их низшими эфирами и другими производными. Кипятят 6 час. 28 *г* амида **III**, 50 *мл* $SOCl_2$ и 50 *мл* бензола. Получают 19,5 *г* (77,5%) нитрила **III**, т. кип. 135—137°/7 *мм*. При 6 час. кипячении 14,3 *г* **III** с 100 *мл* CH_3OH, насыщ. HCl, выделяют 13,4 *г* (86%) метилового эфира

III, т. кип. 142—150°/19 *мм*. В колбе с короткой колонкой Вигро нагревают до кипения смесь 25 *г* **II** и 4,5 *г* **II**·HCl и прикапывают 10 *г* метилового эфира III, нагревание продолжают около часа, пока т-ра

```
      ┌─CH──────────C═N
 C6H4 │  ¦          HN   ╲
      └--(CH2)n          ╱   ,
```

смеси не достигнет 240°, выдерживают 10 мин. Выделяют в виде масла 2-(1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтил)-имидазолин (V), который в высушенном эфир. р-ре смешивают с р-ром HCl в эфире, выпадает 3,4 *г* (27,8%) хлоргидрата V, дигидрофосфат, т. пл. 200—210°; бромгидрат, т. пл. 250—252°; циклогексилсульфамат, т. пл. 125—127°; битартарат, т. пл. 160—161°; сахаринат, т. пл. 83—88°; йодметилат, т. пл. 183—184,5°. Смесь 5 *г* нитрила III и 16 *г* моно-*n*-толуолсульфоната II (см. J. Chem. Soc., 1947, 297) нагревают 2 часа при 200—210°, выделяют 4,9 *г* (77%) **V**, т. пл. 117—119°. Аналогично из 10 *г* **IV** и 50 *г* моно-*n*-толуолсульфоната **II** при 270—280° 45 мин. получают 5 *г* хлоргидрата 2-(1-инданил)-имидазолина, т. пл. 244—245°. Из смеси 540 *г* II, 270 *г* III и 360 *мл* конц. HCl-к-ты отгоняют при 20 *мм* до т-ры в смеси 210°, затем нагревают при атмосферном давлении до 260° и после экзотермич. р-ции 45 мин. при 275—280°. Получают 250 *г* (69,3%) хлоргидрата V. О. Магидсон

68502 П. Способ получения пиперазинов. Исигуро Такэо. Японск. пат. 4632, 26.07.54

Производные пиперазина (I) получают нагреванием смеси основания или хлоргидрата **II** (**II** = диэтаноламин) или его N-алкилпроизводного с NH_4Cl или хлоргидратом алкиламина при 200—300°. 42 *г* **II** нейтрализуют ~34 *мл* конц. HCl, прибавляют 30 *г* CH_3NH_2·HCl и 15 *г* $ZnCl_2$, смесь нагревают 4 часа при 250—260° с отгонкой воды, по окончании р-ции разбавляют небольшим кол-вом воды, подщелачивают NaOH и отгоняют водяным паром, отгон нейтрализуют HCl (к-той) и упаривают, получают хлоргидрат **III** (III = N-метилпиперазин), который обработкой NaOH переводят в основание и перегонкой выделяют 12 *г* **III**, выход 30%, т. кип. 130—140°. Аналогично из 30 *г* N-метилдиэтаноламина, ~20 *мл* конц. HCl и 15 *г* NH_4Cl (3 часа, 260—270°) получают 4 *г* **III**, выход 16%; из 71 *г* хлоргидрата II и 35 *г* NH_4Cl (5 час., 260—270°) — 9 *г* **I**, выход 21%, т. кип. 135—145°; из 35 *г* хлоргидрата II, 20 *г* $C_2H_5NH_2$·HCl и 20 *г* Al_2O_3-геля (4 часа, 250—260°; отгонка водяным паром при слабом вакууме) — 4 *г* N-этилпиперазина, выход 18%. С. Петрова

68503 П. N-(α-циклоалкенилбензил)-пиперазины и способ их получения. Балцли, Расселл (N-(α-cycloalkenylbenzyl) piperazines and method of making. Baltzly Richard, Russell Peter B.) [Burroughs Wellcome & Co. (USA) Inc.]. Пат. США 2748128, 29.05.56

Патентуются N-алкил-N'-(α-Δ^2-циклогексенилбензил)-пиперазины (I) и N-алкил-N'-(α-Δ^2-циклогептенилбензил)-пиперазины (II), получаемые р-цией сульфоновых эфиров *транс*-N-алкил-N'-[α-(2-оксициклогексил)-бензил]-пиперазина (III, спирт), или *транс*-N-алкил-N'-[α-(2-оксициклогептил)-бензил]-пиперазина (**IV**, сп.) с *трет*-бутилатом K (V), коллидином, 2,6-лутидином (VI) и другими аналогичными основаниями. К р-ру V (из 12 *г* K) в 900 *мл трет*-C_4H_9OH прибавляют 30 *г* *n*-толуолсульфоната III (N-метил) (**IIIa**), кипятят 20 час., упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде, извлекают эфиром, эфирную вытяжку обрабатывают 2 н. HCl, кислый водн. р-р подщелачивают и извлекают эфиром; получают **I** (N-метил) (**Ia**), выход 15 *г*, т. пл. 84° (из пентана); N-йодметилат, т. пл. 205—206° (из сп.-этилацетата); N-йодэтилат, т. пл. 180—181° (из сп.-этилацетата); N-йодизопропилат, т. пл. 217—220°; N-этил-*n*-толуолсульфонат, т. пл. 107—108° (из сп.-эф.). Аналогично получают **I** (N-этил), выход 1,6 *г* [из 3 *г* *n*-толуолсульфоната **III** (N-этил)], и аналог **Ia** с 2-Cl в бензильном радикале, выход 0,8 *г* (из 1,3 *г* соответствующего аналога **IIIa**). Р-р 5 *г* **IIIa** в 25 *мл* **VI** нагревают 72 часа при ~ 100°, разбавляют водой, извлекают эфиром, эфирный р-р упаривают, остаток растворяют в пентане, промывают водой и упаривают; получают **Ia**, выход 2,3 *г* (неочищ.). Аналогично из 3 *г* *n*-толуолсульфоната **IV** (N-метил) получают **II** (N-метил), выход 2 *г* (неочищ.); N-йодэтилат, т. пл. 177° (разл., из ацетона-этилацетата). Соли **I** и **II** с к-тами обладают противогистаминными свойствами; четвертичные соли **I** и **II** действуют, как спазмолитики. А. Травин

68504 П. 4-(диметиламиноэтиламино)-6-метоксихинолин и его соли. Гешиктер, Райс (4-Dimethylaminoethlamino)-6-methoxy quinoline and sakts thereof. Geschickter, Rice Leonard M.). Пат. США 2719848, 4.10.55

n-Анизидин нагреванием с этоксиметиленмалоновым эфиром превращают в α-карбэтокси-(*n*-анизидино)-акрилат, из которого нагреванием в доутерме получают 3-карбэтокси-4-окси-6-метоксихинолин (6-метоксихинолин = **I**), т. пл. 273—277° (из 50%-ного сп.), последний омылением 18%-ной HCl (к-той) превращают в 3-карбокси-4-окси-I, т. пл. 271°, декарбоксилированием при 275° → 4-окси-I, т. пл. 240—243°, из которого с $POCl_3$ → 4-хлор-**I**, т. пл. 80—81°. Конденсацией с диметиламиноэтиламином в запаянной трубке при 145—150° образуется 4-(диметиламиноэтиламино)-I (II), т. пл. 107—109° (из петр. эф.). **II** образует в сухом ацетоне соль с теофиллином. Могут быть получены соли **II** следующих к-т: хинной, т. пл. 162—163°; N,N-диэтил-*цис*-Δ^4-тетрагидрофталаминовой; NN-диметил- или -диэтилфталаминовой; N,N-диметил- или -диэтилгексагидрофталаминовой; NN-диметил-*цис*-Δ^4-тетрагидрофталаминовой; аскорбиновой, никотиновой, уксусной, лимонной, винной, стеариновой, миристиновой, фталевой, нафтолкарбоновой, янтарной, а также такие соли как хлориды, бромиды, йодиды, сульфаты и фосфаты. Указанные лекарственные в-ва применимы против астмы и аллергии. М. Старосельская

68505 П. Способ получения 4-аминохинальдиновых соединений. Енш (Verfahren zur Herstellung von 4-Aminochinaldinverbindungen. Jensch Henrich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 947552, 6.09.56; 950637, 11.10.56

Указанные соединения, активные против паразитов крови являются 4-аминохинальдиновыми основаниями, имеющими в положении 6 заместитель $XC_6H_4NHC(NH)NH_2$ (**X** — группировки: —NHCONH—, —NHCO—, —NHCO$(CH_2)_n$—, —NHCO$(CH{=}CH)_n$—, остатки триаминотриазина (**I**) и аминотриазола (**II**), в которых n = 1—2). Их получают по пат. 947552 превращением аминогруппы бензольного ядра исходного

```
—NH—C═N—C—NH2              |
    |     ‖          NH2—C═C—N
    N═C—N               |    ‖
      |                —N————N
      NH—      I                  II
```

соединения в гуанидиногруппу с последующим, если нужно, введением NH_2-группы в положении 4 хинальдинового ядра. Из 4,6-диаминохинальдина (**III**) и *n*-нитробензоилхлорида получают 6-*n*-нитробензоиламиносоединение (т. пл. > 300°), которое восстанавливают Fe в *n*-аминосоединение (т. пл. 175° с разл.).

Нагревают 10 *г* хлоргидрата последнего с 10 *г* NH_2CN до образования прозрачного плава, который затем нагревают при 70—80° с 200 *мл* разб. HCl. При охлаждении выделяют 10 *г* хлоргидрата 2-метил-4-амино-6-(*n*-гуанидинобензоиламино)-хинолина, т. пл. основания 270—271°. Аналогично *n*-нитрофенилацетилхлорид дает с III 2-метил-4-амино-6-(*n*-аминофенилацетиламино)-хинолин, т. пл. 222—223° (из сп.). Нагревают 25 *г* хлоргидрата последнего с 25 *г* NH_2CN при 110°, выделяют хлоргидрат 2-метил-4-амино-6-(*n*-гуанидинофенилацетиламино)-хинолина, т. разл. 297—298°. Из водн. р-ра выделяют содой карбонат (т. пл. 125° с разл.), NaOH — основание, т. разл. 211° (из сп.). Из аналогично полученного 2-метил-4-амино-6-(*n*-аминоциннамоиламино)-хинолина, т. пл. 195°, с NH_2CN получают хлоргидрат соответствующего гуанидиносоединения, которое при 145° спекается, а при 180° образует пористую массу. Восстановлением Fe нитросоединения получают 4-амино-6-(*м*-аминоциннамоиламино)-хинальдин (плавится при 258° с потемнением), который затем переводят с NH_2CN в хлоргидрат соответствующего гуанидиносоединения, т. пл. 177° со вспучиванием. Из *n*-нитроциннамальуксусной к-ты через хлорангидрид получают хлоргидрат 2-метил-4-амино-6-(*n*-нитроциннамальацетамино)-хинолина (т. пл. основания 235° с разл.), который восстанавливают Fe в NH_2-соединение, т. пл. 260—261° (из разб. сп.). Хлоргидрат последнего с NH_2CN при 105° образует хлоргидрат гуанидиносоединения, основание которого вспучивается при 125—300°, не плавясь. III с *n*-нитрофенилизоцианатом в ацетоне образует N′-[2-метил-4-аминохинолил-(6)]-N²-*n*-нитрофенилкарбамид (т. пл. 240—241° с разл.). После восстановления Fe + CH_3COOH образуется NH_2-соединение (при 300° темнеет), хлоргидрат которого образует с NH_2CN хлоргидрат гуанидиносоединения, основание которого при 180° вспучивается. Из 2-хлор-4-нитробензоилхлорида и III получают 4-амино-6-(*n*-нитро-*o*-хлорбензоиламино)-хинальдин, который после восстановления дает NH_2-соединение, т. пл. 215°, а из него получают с NH_2CN дихлоргидрат гуанидиносоединения, основание которого плавится при 150° со вспучиванием. Из N′-[2-метил-4-аминохинолил-(6)]-диаминоцианурилхлорида и *n*-аминоацетанилида получают N′-2-метил-4-аминохинолил-(6)]-N²-(*n*-ацетаминофенил)-меламин, который при кипячении с разб. HCl образует соответствующее *n*-аминофенилсоединение, которое при 185—195° разлагается. Хлоргидрат последнего с NH_2CN дает хлоргидрат, из р-ра которого HNO_3 осаждают нитрат гуанидиносоединения, основание которого при 220° вспучивается. Диазотируют III в сильном сернокислом р-ре и постепенно прибавляют р-р NaN_3 и NaOH при охлаждении до щел. р-ции, выделяется 2-метил-4-аминохинолил-(6)-азид (т. пл. 171° с разл. из сп.); нагреванием этого азида с *n*-аминобензилцианидом в алкогольном р-ре алкоголята Na при 100° при охлаждении постепенно выделяют 1-[2′-метил-4′-аминохинолил-(6′)]-4-*n*-аминофенил-5-амино-1,2,3-триазол, т. пл. 161° с вспучиванием (из сп.). 15 *г* хлоргидрата этого триазола с 40 *г* NH_2CN при 100° образует густую кашицу, которая после прибавления 15-кратного кол-ва разб. HCl дает хлоргидрат соответствующего гуанидиносоединения, основание плавится при 193—194° со вспучиванием (из сп.). По доп. пат. 950637 получены в-ва общей ф-лы III: 1-(2′-метил-4′-аминохинолил-6′)-4-(*n*-гуанидинофенил)-5-амино-1,2,3-триазол, N′-(2-метил-4-аминохинолил-6)-N-(*n*-гуанидинофенил)-меламин, 1-(*n*-гуанидинофенил)-4-(2-метил-4-аминохинолил-6′)-5-амино-1,2,3-триазол (т. разл. 245°) и 2-метил-4-амино-6-(*n*-гуанидинобензиламино)-хинолин. О. Магидсон

68506 П. Галоидбензоаты 1,2,3,4-тетрагидроизохинолиналканолов. Кьюсик (Halobenzoates of 1,2,3,4-tetrahydroisoquinolinealkanols. Cusic John W.) [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 714594, 2.08.55

Галоидбензоилхлориды нагревают в бутаноне с замещ. 1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-2-алканолами. Из *o*-хлорбензоилхлорида и 1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-2-этанола получен 2-[β-(*o*-хлорбензоилокси)-этил]-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин, хлоргидрат, т. пл. 172—173° (из разб. *изо*-C_3H_7OH). Аналогично получены 2-[β-(*n*-хлорбензоилокси)-этил]-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин; хлоргидрат, т. пл. 206—207°; 2-[β-(*n*-йодбензоилокси)-этил]-3-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин; 2-[γ-(*o*-хлор-*n*-этилбензоилокси)-пропил]-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин; 2-[β-(*o,n*-дихлорбензоилокси)-этил]-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин, хлоргидрат, т. пл. 215—216°; 2-[β-(*м,n*-дихлорбензоилокси)-этил]-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин, хлоргидрат, т. пл. 206—207°. Лекарственные в-ва для регулирования ритма сердца, понижения кровяного давления и расширения сосудов. М. Старосельская

68507 П. Новый алкалоид из *Veratrum album* и способ его получения. Брукер, Наш (New alkaloid from Veratrum album and a method for its recovery. Brooker Robert M., Nash Harold A.) [Allied Labs, Inc.]. Пат. США 2744106, 1.05.56

Для выделения кристаллич. алкалоида из растворимого в эфире аморфного остатка, полученного из *Veratrum album* экстракцией измельченных корней растения C_6H_6, бензольный р-р обрабатывают водн. CH_3COOH-к-той, кислый экстракт подщелачивают, экстрагируют C_6H_6, упаривают бензольный экстракт досуха, обрабатывают остаток эфиром; упаривают эфирный экстракт досуха. Растворимый в воде аморфный остаток обрабатывают противоточным методом, используя систему подкисленная вода — хлорированный р-ритель, и выделяют алкалоид гермитетрин B, имеющий следующую частичную эмпирич. ф-лу: $C_{27}H_{39}O_4N$ с эфирными группами: $OCOCH_3$, $OCOCH_3$, OCO—CH(CH_3)—CH_2CH_3, OCO—C(OH)(CH_3)—CHOH—CH_3; т. пл. 233—234°, $[\alpha]^{25}D$ −68° (в C_5H_5N) и −17,2° (в $CHCl_3$). Алкалоид при гидролизе дает по 1 молю гермина, 2-метилмасляной к-ты и 2,3-диокси-2-метилмасляной к-ты и 2 моля уксусной к-ты на 1 моль гермитетрина B. Л. Михельсон

68508 П. Способ получения новых производных теофиллина. Приве, Поляк (Verfahren zur Herstellung neuer Derivate des Theophyllins. Priewe Hans, Poljak Alexander) [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 1001991, 11.07.57

Описаны новые растворимые в воде производные теофиллина T-(7)-C(R′)(R″)C(OH)(CH_2R)CH(R)COC-(R′)(R″)-(7′)T (I) (T = теофиллин, R, R′, R″ = H или алкил), которые получают обработкой соответственно замещ. T-(7)-ацетонов р-ром NaOH. 20 *г* T-(7)-ацетона встряхивают при ~20° в течение ночи с 100 *мл* 1 н. NaOH, нейтрализуют р-ром HCl до pH 7, упаривают досуха в вакууме при т-ре бани ⩽ 50°, остаток дважды извлекают безводн. тетрагидрофураном (по 250 *мл*), фильтруют от NaCl и упаривают до 50 *мл*; получают 6 *г* I (R = R′ = R″ = H) (Ia), т. пл. 131—132°, растворимость в воде свыше 60%; из маточного р-ра осаждением петр. эфиром получают еще 12 *г* неочищ. Ia; т-ра плавления оксима Ia 204—205°. А. Елина

68509 П. Метод получения производных 8-(*н*-дибутиламиноалкил)-теофиллина. Каллишнигг (Verfahren zur Herstellung von 8-(*n*-Dibutylaminoalkyl)-theophyllin-abkömmlingen. Kallischnigg Rolf) [Knoll A.-G. Chemische Fabriken]. Пат. ФРГ 1001272, 4.07.57

Соединения общей ф-лы (I), где R — H или метильный радикал, получают р-цией 1,3-диметил-2,6-диоксо-4-амино-5-хлорациламинотетрагидропиримидином с по-

следующей циклизацией N-дизамещ. основания в присутствии щел. реагентов. 40 *г* 8-хлорметилтеофиллина (т. пл. 249°), полученного из 8-оксиметилтеофиллина и тионилхлорида, экстрагируют 300 *мл* C_6H_6 и медленно при перемешивании прибавляют 45 *г* *н*-дибутиламина. После охлаждения кристаллы отфильтровывают, промывают водой и получают 8-*н*-дибутиламинометилтеофиллин (II), т. пл. 148° (из сп.), хлоргидрат,

```
CH₃ — N —— CO — C —— NH
      |         ‖      |
      CO—N(CH₃)—C—C=C—CH(R)N(н-C₄H₉)₂  I
```

т. пл. 200° (из CH_3COCH_3), фосфат, т. пл. 178° (из сп.), выход 90%. Аналогично был получен 8-α-ди-*н*-бутиламиноэтилтеофиллин, т. пл. 158°, выход 88%, и 1,3-диметил- 2,6-диоксо-4-амино- 5-*н*-ди-бутиламиноацетиламинотетрагидропиримидин, т. пл. 157—158°, выход 85%, из которого после циклизации получен II с выходом 91% и т. пл. 146—148°. Проведено сравнение терапевтич. активности полученных препаратов с рядом других соединений, на основании которого доказано преимущество патентуемых соединений перед другими в-вами аналогичной структуры.

М. Старосельская

68510 П. **Способ выделения соли (резерпина)** (Verfahren zur Gewinnung eines Salzes) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 310978, 14.01.56

При обработке упаренного в вакууме хлороформного р-ра природного резерпина рассчитанным кол-вом спирт. HCl получается хлоргидрат резерпина, т. пл. 221°. Э. Бамдас

68511 П. **Метиловый эфир *о*-катилата резерпина.** Шмушкович (Methyl reserpate *o*-cathylate. Szmuszkovicz Jacob) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2763655, 18.09.56

Этерификацией метилрезерпата (I) хлормуравьиным эфиром в C_5H_5N (5 час., 20°) синтезирован патентуемый эфир, т. пл. 219—221° (из бзл.), обладающий в сравнении с исходным I более значительной гипотенсивной и седативной активностью. Э. Бамдас

68512 П. **Способ получения кристаллического аскорбата кальция и получаемый продукт. Раскин** (Method of preparing crystalline calcium ascorbate and product obtained thereby. Ruskin Simon L.). Канад. пат. 523621, 10.04.56

Устойчивый, не гигроскопич., кристаллич., дигидрат аскорбата Ca (I), содержащий 2 моля воды на 1 моль I, получают смешиванием водн. р-ра I с некоторым кол-вом смешивающегося с водой органич. р-рителя, напр. спирта, недостаточным для осаждения I из р-ра, заражением р-ра кристаллами дигидрата I, кристаллизацией, отделением и высушиванием полученных кристаллов. Ю. Вендельштейн

68513 П. **Получение амидов лизергиновой кислоты.** Пайок (Preparation of lysergic acid amides. Pioch Richard P.) [Eli Lilly & Co.]. Пат. США 2736728, 28.02.56

Амиды лизергиновой к-ты (I) напр. N-[-*l*(+)-1-оксиизопропил]-амид I (эргоновин) (II), получают р-цией сухой I с 2 *экв* ангидрида трифторуксусной к-ты (III) при < 0° (напр., от —10 до —20°) в среде инертного в отношении реагирующих в-в разбавителя, напр. ацетонитрила (IV), и последующим взаимодействием образующегося смешанного ангидрида I и к-ты из III с азотистым основанием, содержащим при N ≥ 1 атома H, напр. с NH_3, первичным или вторичным амином, в частности с *l*—(+)-2-аминопропанолом-1 (V), взятым в кол-ве 1—5 *экв*, при ≤ 20°; в качестве I можно применять *d*-I. Амиды I обладают активностью окситоцидов. Примеры. 1. Суспензию 5,36 *г* *d*-I в 125 *мл* IV охлаждают до —20° и прибавляют р-р 8,82 *г* III в 75 *мл* IV и оставляют при —20° на 1,5 часа, причем суспензия превращается в р-р, который прибавляют при 20° в темноте к р-ру 7,6 *г* диэтиламина в 150 *мл* IV, оставляют на 2 часа, IV отгоняют в вакууме, остаток, состоящий из нормальной и изоформы N,N-диэтиламида *d*-I, примеси I, соли диэтиламина трифторуксусной к-ты и других побочных продуктов, обрабатывают 150 *мл* хлороформа и 20 *мл* воды, водн. слой отделяют, экстрагируют трижды по 50 *мл* хлороформа, объединенные экстракты промывают 4 раза по 50 *мл* холодной воды, сушат над Na_2SO_4 и выпаривают в вакууме; остаток 3,45 *г* N,N-диэтиламида нормальной и *изо*-I растворяют в 160 *мл* смеси бензола и хлороформа (3 : 1) и пропускают через 240 *г* основной Al_2O_3. После проявления хроматограммы тем же р-рителем в колонке появляются две голубые флуоресцирующие зоны; более подвижную зону N,N-диэтиламида *d*-I элюируют 3 *л* того же р-рителя, элюат обрабатывают винной к-той и выделяют кислый тартрат N,N-диэтиламида *d*-I, т. пл. 190—196° (разл.); оставшийся в колонке N-диэтиламид *d*-*изо*-I элюируют хлороформом, элюат выпаривают досуха. 2. Аналогично из 2,68 *г* *d*-I, 4,4 *г* III, 100 *мл* IV и 6,03 *г* диэтиламиноэтиламина получают остаток после обработки хлороформом и водой, который растворяют в нескольких *мл* этилацетата (VI), кристаллизуют, из маточника выделяют добавочное кол-во кристаллов, объединенные фракции кристаллизуют из VI и получают N-диэтиламиноэтиламид *d*-*изо*-I, т. пл. 157—158°, $[\alpha]^{26}D$ +372° (*c* = 1,3 в C_5H_5N). 3. Аналогично из I и III в IV и V и триэтиламина (для замены части V в продуктах присоединения к кислотным компонентам) получают экстракт в хлороформе, который упаривают, кристаллизуют II, т. пл. 153—154° (идентичен с II, полученным из спорыньи), маточники выпаривают досуха в вакууме, остаток кристаллизуют из VI, получая *изо*-II (эргоновинин), т. пл. 188—190°, который можно изомеризовать щелочью в II; остающиеся в маточнике эфиры 1-аминопропанола-2 и *d*-I и *d*-*изо*-I перегруппировывают в II и *изо*-II обработкой спирт. р-ром KOH. 4. Аналогично, но без хроматографирования из *d*-I, III в IV и V получают экстракт в хлороформе, из которого кристаллизуют II, т. пл. 155—156°, из маточника выделяют *изо*-I и эфиры аминопропанола и *d*-I и *d*-*изо*-I как в (3). 5. Из I, III в IV и безводн. гидразина получают р-р в IV [по способу (1)], р-ритель выпаривают в вакууме; остаток, содержащий гидразиды *d*-I и *d*-*изо*-I разделяют методом, описанным во 2-м примере.

Ю. Вендельштейн

68514 П. **Метод получения амина, производного лизергиновой кислоты (полиамина А)** (Verfahren zur Darstellung eines Amin der Lyssergsäurereihe) [Sandoz A.-G.]. Швейц. пат. 299926, 1.09.54

Дигидроэргозин восстанавливают $LiAlH_4$. При кристаллизации из уксусного эфира или ацетона получают игольчатые кристаллы, т. пл. 194°, которые возгоняются при 210° в высоком вакууме. Полученное в-во является промежуточным продуктом для получения фармацевтич. препаратов. М. Старосельская

68515 П. **Стероиды, окисленные в положении 11** (11-oxygenated steroids) [G. N. R. D. Patent Holdings Ltd]. Австрал. пат. 165885, 17.11.55

Патентуется способ дегалоидирования 11β-окси-12α-галоидстероидов обработкой указанных галоидстероидов тонкоизмельченным Ni. Ю. Вендельштейн

68516 П. **11β-окси-17-этинилтестостерон и его эфиры. Ролс** (11-hydroxy-17-ethynyl testosterone and esters thereof. Ralls Jack W.) [G. D. Searlt & Co.]. Пат. США 2740798, 3.04.56

Обладающие мощным кортикогормональным действием со стимулированием ретикулоэндотелия 11β-

оксистероиды общей ф-лы (I) (R—H, бензоил, низший алканоил) получают из соответствующих негидроксилированных в положении 11 соединений при многократном пропускании их через надпочечные железы. Р-р 1 ч. 17-этинилтестостеронацетата в 42 ч. 1,2-пропиленгликоля прибавляют к 5000 ч. цитратной бычьей крови и 5000 ч. цитратного р-ра Тирода, содержащего 500 ч. глюкозы и небольшое кол-во хлоргидрата террамицина, и в течение 4 час. при 36,7—37° пропускают 7 раз через бычьи надпочечники. После обработки и очистки хроматографированием на колонне с SiO_2 выделяют 11β-окси-17-этинилтестостеронацетат в 2 полиморфных модификациях — с т. пл. 174—175,5° и 218—221°. Р-р в CH_3OH дает максимум поглощения в УФ 242 *м*μ (*E* 15 800), в ИК 3,03; 5,75; 6,05; 8,02 μ, $[\alpha]^{25}D$ +60° (1, хлф.). При пропускании в тех же условиях 17-этинилтестостерона получают 11β-окси-17-этинилтестостерон, т. пл. 281—282° (из изопропанола). Р-р последнего в CH_3OH имеет максимум поглощения в УФ 242 *м*μ (*E* 1600), $[\alpha]^{25}D$ +62° (0,5, CH_3OH). Аналогично из 17α-метилтестостерона получают 11β-окси-17α-метилтестостерон, т. пл. 209,5—211,5°; максимум поглощения метанольного р-ра в УФ 242 *м*μ (*E* 15 100), в ИК 2,95 и 6,05 μ; **не ацетилируется.**

О. Магидсон

68517 П. Δ^4-Прегнены и способ их получения. Бернстейн, Аллен (Δ^4-pregnenes and method of preparing the same. Bernstein Seymour, Allen William Shardlow) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2755276, 17.07.56

Для получения 16β,21-оксидопрегнен-Δ^4-диол-11β,17α-диона-3,20 (I) и 3-(2,4-динитрофенилгидразона) I (II) нагревают 3,20-*бис*-этиленкеталь 16-метансульфонат 21-ацетата прегнен-Δ^5-тетрол-11β,16α,17α, 21-диона-3,20 (III) сперва в спирт. р-ре гидрата окиси щел. металла, затем в водно-спирт. р-ре минер. к-ты (нагревают III в спирт. р-ре KOH, а затем продукт р-ции в водно-спирт. р-ре H_2SO_4). Для получения II нагревают I с 2,4-динитрофенилгидразином в присутствии CH_3COOH. Смесь из 1,80 *г* 3,20-*бис*-этиленкеталя 21-ацетата прегнадиен-$\Delta^{5,16}$-диол-11β, 21-диона-3,20, 200 *мл* C_6H_6, 1,3 *мл* C_5H_5N и 1,0 *г* OsO_4 оставляют стоять на ночь при ~20°, затем обрабатывают обычным образом. При экстрагировании хлороформом и упаривании получают желатинообразный остаток, который растворяют в ацетоне и извлекают петр. эфиром. Выход 3,20-*бис*-этиленкеталь 21-ацетата прегнен-Δ^5-тетрол-11β, 16α, 17α, 21-диона-3,20 (IV) 1,74 *г* (90%), т. пл. 200—202°. Часть продукта после растворения в ацетоне и извлечении петр. эфиром изменила т-ру плавления на 189—190°. Смесь 1 *г* IV, 25 *мл* C_5H_5N и 0,7 *мл* метансульфонилхлорида оставляют на ночь при 5°. Непрозрачный р-р выливают в ледяную воду; получают желатинообразный осадок. Экстрагируют с помощью хлороформа и экстракт упаривают. Получают гель, превращаемый в порошок III при размешивании с эфиром, т. пл. 169—171°. Около 1 *г* III растворяют в 20 *мл* 5%-ного спирт. р-ра KOH и кипятят 4 часа. Смесь охлаждают, выливают в холодную воду, кристаллы отсасывают и сушат. Выход 630 *мг* (79%), (из ацетон-петр. эф., т. пл. 232—234°). Смесь 0,40 *г* 3,20-*бис*-этиленкеталя 16β, 21-окиси прегнен-Δ^5-диол-11β,17α-диона-3,20, 20 *мл* CH_3OH и 2 *мл* 8%-ной (об./об.) H_2SO_4 кипятят 1 час. Прибавляют воду, упаривают CH_3OH в вакууме и кристаллы отделяют фильтрованием. Выход 20-этиленкеталя 16β, 21-окиси прегнен-Δ^4-диол-11β, 17α-диона-3,20 (V) 160 *мг*, т. пл. 201—202°. Водн. слой экстрагируют хлороформом, экстракт упаривают и полученный стеклоподобный остаток объединяют с вышеупомянутыми кристаллами, получают 240 *мг* (65%), т. пл. 213—215° (из ацетон — петр. эф.). При новой перекристаллизации из той же смеси р-рителей повышают т-ру плавления V до 221—223°. Р-р 60 *мг* V кипятят с 5 *мл* 8%-ного (об./в.) H_2SO_4-к-ты 16 час. Затем смесь охлаждают, нейтрализуют $NaHCO_3$, CH_3OH упаривают в вакууме. Водн. слой экстрагируют 250 *мл* хлороформа, промывают 3 раза насыщ. р-ром соли, сушат над безводн. $MgSO_4$ и упаривают досуха, получают 27 *мг* (50%) I (ацетон — петр. эф.), т. пл. 235—237°, $[\alpha]^{25}D$ +8° ($CHCl_3$), $\lambda_{макс}$ в УФ 241 *м*μ. Р-р 50 *мг* I в 5 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 10 мин. с 30 *мг* 2,4-динитрофенилгидразина, охлаждают и прибавляют воду. Р-р экстрагируют 200 *мл* хлороформа, экстракт промывают 3 раза насыщ. р-ром NaCl. Упаривают, получают красный порошок; растворяют в 20 *мл* хлороформа и хроматографируют над 20 *г* Al_2O_3. Элюируют (вымывают) 10% ацетон-хлороформа. Получают кристаллы II, выход 25 *мг*, т. пл. 256° (из хлф.-петр. эф.) $\lambda_{макс}$ в УФ 257 *м*μ (1% хлф.-абс. сп.).

Л. Михельсон

68518 П. 3-этандитиолкеталь прегнен-4-ол-21-диона-3,20, его 17-оксипроизводное и их эфиры. Ролс (3-ethylene mercaptoles of 21-hydroxy-4-pregnene-3,20-dione, its 17-hydroxy derivative and esters thereof. Ralls Jack W.) [G. D. Searle and Co.]. Пат. США 2744109, 1.05.56

Р-р 11,64 ч. 17α-окси-21-ацетокси-4-прегнендиона-3,20 (I) в 263 ч. горячей CH_3COOH обрабатывают 2,46 ч. этандитиола и р-ром 2,7 ч. моногидрата *n*-толуолсульфоновой к-ты в 30 ч. CH_3COOH. Оставляют стоять при ~20° и через 17 час. выпавшие кристаллы перекристаллизовывают из ацетона. Получают 3-этандитиолкеталь (II) ацетата I, т. пл. 227—229°, $[\alpha]D$ 154° (1% хлф.). Максимум в ИК-спектре поглощения 2,95, 5,80, 7,30, 7,92, 8,08 и 9,58 μ. К р-ру 11,6 ч. I в 270 ч. горячей CH_3COOH прибавляют 2,46 ч. этандитиола и р-р 2,7 ч. моногидрата *n*-толуолсульфоновой к-ты в 32 ч. CH_3COOH. Смесь выдерживают 1 час при 25°, затем выливают в воду, экстрагируют хлороформом; хлороформный р-р промывают водой, 5%-ным KOH и снова водой. Экстракт сушат над безводн. Na_2SO_4, фильтруют и упаривают. Получают II — производное I. ИК-спектр поглощения показывает максимум при 2,92, 5,78 и 9,52 μ. Таким же способом получают II ацетата прегнен-4-ол-21-диона-3,20 (III), т. пл. 175—176°; II β-циклопентилпропионата III и II бензоата III.

Л. Михельсон

68519 П. Соли пенициллина. Голдсмит, Тауб (Penicillin salts. Goldsmith Dale P. J., Taub Rae) [Merck and Co., Inc.]. Пат. США 2741604, 10.04.56

Патентуются новые, практически нерастворимые в воде (растворимость < 0,5% при 25°) соли пенициллина (I) и 6*a*,3*a*-дифенилтетрагидроимидаз-(*d*)-имидазол-2,5 (1H, 3H)-диимина (II), в частности соль 1 моля I с 1 молем II и 2 молей I с 1 молем II, применяемые для отделения, выделения и очистки I, напр. из культуральной жидкости, и обладающие протрагирующим действием при внутримышечной инъекции. Патентуемые соли получают взаимодействием водн. р-ров щел., щел.-зем., NH_4-солей I (предпочтительно щел. солей), причем I может быть I-D, I-X, I-F (предпочтительно I-D), и хлоргидрата, сульфата или фосфата II при 20°. Примеры. 0,584 *г* II растворяют в воде, содержащей 4 *мл* 1 н. HCl, и обрабатывают 1,81 *г* I-K в общем объеме 50 *мл* воды; осадок отделяют и суспендируют в CH_3OH, нерастворимый в последнем остаток перекристаллизовывают из

ацетона и получают дипенициллиновую соль II, содержащую (определено титрованием I) 91,5% теоретич. для ди-соли кол-ва I; растворимость при 25° ~0,46%. Исходный II получают кипячением 8 час. при 80—83° смеси 210,1 *г* бензила, 195,5 *г* нитрата гуанидина и 106 *г* соды в 400 *мл изо*-C_3H_7OH при размешивании. Смесь обрабатывают 1 час при 70° 2 *л* воды, охлаждают, фильтруют, осадок суспендируют в 2,8 *л* воды и растворяют, прибавляя 120 *мл* 38%-ной HCl, фильтруют, прибавляют 58 *мл* 28%-ного р-ра NH_3 до pH 8, смесь фильтруют, фильтрат охлаждают и оставляют на ночь, после чего обрабатывают 100 *мл* 30%-ного р-ра NaOH. Осадок II фильтруют, промывают водой и перекристаллизовывают дважды из смеси воды и спирта, т. пл. 235—236°. Ю. Вендельштейн

68520 П. Аминные соли пенициллина G. Э д ж е р т о н, Х а л л (Amine salts of penicillin G. E d g e r t o n William H., H u l l Robert L.) [Perke, Davis & Co.]. Пат. США 2735848, 21.02.56

Патентуются соли пенициллина G (I) и производных α-бензилфенэтиламина (II) — N-феналкил-II общей ф-лы $I\text{-}N^+H_2[CH(CH_2C_6H_5)_2](CH_2)_xC_6H_4R\text{-}n$, где $x=1$—3, а R — H, галоид, алкоксил, низший алкил, низший алкоксил, однозамещ. галоидом или бензилоксигруппа, получаемые р-цией эквивалентных кол-в растворимых в воде солей I с солями минер. к-т и N-феналкил-II, при 15—30°, или р-цией свободной к-ты I с основанием N-феналкил-II в безводн. органич. р-рителе. Патентуемые соли очень мало растворимы в воде, вследствие чего при пероральном применении их можно создавать весьма высокие конц-ии I в крови на продолжительное время. Соли можно смешивать с инертными разбавителями или применять парентерально и перорально в виде эмульсий и суспензий в дозах 250—400 *мг* 2—4 раза в день. П р и м е р ы. Р-р 1 *г* K-I, с содержанием 1578 *ед* на 1 *мг*, в 20—40 *мл* воды прибавляют к р-ру 0,91 *г* хлоргидрата N бензил-II в 20 *мл* N,N-диметилацетамида при 20°; смесь охлаждают, осадок фильтруют и промывают водой, получая соль I и N-бензил-II, т. пл. 119—121°, растворимость при 25° в воде (РВ) 0,076%, с содержанием 930 *ед/мг*. Аналогично получены (растворимость и активность даны в скобках) соли I и N-*n*-метоксибензил-II, т. пл. 114—116°, (0,056%, 885); N-*n*-этоксибензил-II, т. пл. 129—130° (0,047%, 865), N-*n*-изопропоксибензил-II, т. пл. 142—143° (0,033%, 845); N-*n*-γ-хлорпропоксибензил-II, т. пл. 128—130°, (0,021%, 870); N-*n*-*н*-бутоксибензил-II, т. пл. 132—134°, (0,017%, 830); N-*n*-*н*-амилоксибензил-II, т. пл. 134—135° (0,012%, 815); N-*n*-изопропилбензил-II, т. пл. 137—138° (0,022%, 885); N-γ-фенилпропил-II, т. пл. 117—119° (0,02%, 875); N-*n*-*н*-пропоксибензил-II, т. пл. 133—135° (0,038%, 845); N-*n*-*н*-децилоксибензил-II, т. пл. 142—144° (0,012%, 740); N-*n*-хлорбензил-II, т. пл. 126—128° (0,065%, 880); N-*n*-метилбензил-II, т. пл. 118—120° (0,06%, 890); N-*втор*-бутоксибензил-II, т. пл. 142—143° (0,026%, 820); N-*n*-бензилоксибензил-II, т. пл. 139—141° (0,009%, 790); N-*n*-изоамилоксибензил-II, т. пл. 134—135° (0,019%, 800). Исходные N-фенилалкил-II и их соли с минер. к-тами получают р-цией соединения общей ф-лы $C_6H_5CH_2CH(R')CH_2C_6H_5$ с соединениями ф-лы $R''(CH_2)_nC_6H_4R$, где *n* и R имеют прежнее значение, а R′ — атом галоида или первичная NH_2 и R″ — NH_2, когда R′ — галоид и наоборот, при 80—110°, в среде низшего алифатич. спирта, бензола, толуола, ксилола и т. п. или р-цией II с альдегидом ф-лы *n*-RC_6H_4R'''-CHO, где R‴ — непосредственная связь фенильного ядра с CHO, алкилен с 1—2 атомами C или винилен, в одном из упомянутых р-рителей при 60—100°, с последующим гидрированием шиффовых оснований в той же среде в присутствии благородных металлов при 25—60° и давлении H_2 2—4 *ат*. Ю. Вендельштейн

68521 П. Дифенилэтилендиаминпенициллиновая соль. Б р у с, Х а н с л и к, Ф р и д (Diphenylethylenediamine-penicillin salt. B r u c e William F., H a n s l i c k Roy S., F r e e d Meier E.) [American Home Products Corp.]. Пат. США 2746959, 22.05.56

Предложены пенициллиновые соли (С) α-замещ. этилендиаминов: N,N′-диметил-α,α′-дифенилэтилендиамина (дифенилэтилендиамин — I), т. пл. 177°, α,α′-I, т. пл. 154°; N,N-ди-(2-гептил)-α,α′-I; а также соединений общей ф-лы: RNHCH(R″)CH(R‴)NHR′, где R и R′ — H или низший алкил, R″ и R‴ — фенил или оксифенил. Для получения С соответствующий этиленоксид вводят в р-цию с первичным или вторичным амином, превращая оксид в оксиаминосоединение; оксигруппу замещают галоидом, а последний аминорадикалом. Помимо вышеуказанных получены С следующих соединений: N,N′-диэтил-α-фенилэтилендиамина, т. пл. 108—109°; N-этил-β-амино-β-фенетиламина, т. пл. 85—90°; N,N′-ди-(*н*-децил)-α,α′-I, т. пл. 118°; N,N′-дифенил-α,α′-I, т. пл. основания 215—216°; N,N′-дибензил-α,α′-I, т. пл. основания 251°; N,N′-диэтил-α,α′-ди-(*n*-метоксифенил)-этилендиамина, т. пл. 90—110°; N,N′-диэтил-α,α′-ди-(*n*-оксифенил)-этилендиамина, т. пл. 145—148°; N,N′-диметил-α,α′-дибензилэтилендиамина; α-фенилэтилендиамина, т. пл. 112—113°; N,N′-дифурфурил-α,α′-I. П р и м е р. Для получения N,N′-диэтилфенилэтилендиамина и его солей 60 *г* стиролоксида и 45 *г* этиламина растворяют в 200 *мл* абс. C_2H_5OH и выдерживают в закупоренной склянке 32 часа при ~20°. Р-ритель и избыток амина удаляют упариванием на паровой бане. Остаток охлаждают, перемешивают со 100 *мл* *н*-гептана; осадок, N-этил-β-окси-β-фенетиламин, отделяют фильтрованием, промывают гексаном и сушат, т. пл. 80—81°. 33 *г* этого в-ва растворяют в 200 *мл* холодного $CHCl_3$. К р-ру прибавляют, перемешивая и охлаждая, 35 *мл* $SOCl_2$. Смесь перемешивают 1 час, охлаждая (льдом), переносят в колбу с обратным холодильником, закрытым $CaCl_2$-трубкой, и слабо кипятят 1 час; охлаждают, фильтруют, промывают $CHCl_3$, сушат и получают хлоргидрат N-этил-β-хлор-β-фенетиламина, т. пл. 183—184°. 33 *г* этого в-ва суспендируют в 200 *мл изо*-C_3H_7OH, сильно перемешивают, прибавляя в течение 2 час. по каплям р-р 30 *г* этиламина в 100 *мл изо*-C_3H_7OH. Кипятят еще 2 часа, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток охлаждают, твердый продукт растворяют в миним. кол-ве C_2H_5OH и доводят pH до 6 спирт. HCl. Получают по охлаждении N,N′-диэтил-α-фенилэтилендиамин · 2HCl, т. пл. 252—253° (из сп.). 3,8 *г* этой соли растворяют в 10 *мл* теплой воды (< 50°), прибавляют 5,3 *г* K-пенициллината в 5 *мл* воды; смесь охлаждают, всплывший слой декантируют. Остаток отжимают, насколько возможно, затем сушат в вакууме, при 0,1 *мм* рт. ст., т. пл. 108—109° (из ацетона).

Л. Михельсон

68522 П. Способ получения ариламинопроизводных стрептомицина. М а р у т а Е с и к и, К а в а с а к и К ё с и, С а м э с и м а Х и р о т о с и [Кёва хакко когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6277, 7.09.55

Ариламинопроизводные стрептомицина (I) общей ф-лы St—CH_2—NHR (II) (St — осаток I; R — арил) получают р-цией I с ароматич. аминами и последующим каталитич. восстановлением гидрированием. 28,5 *г* двойной соли I (III) с $CaCl_2$, 25,2 *г* анилина и 1,65 *г* $PtCl_4$ в 3000 *мл* безводн. CH_3OH гидрируют в автоклаве в течение 48 час. при 80—90°/90—95 *ати* H_2, отфильтровывают катализатор, фильтрат выливают в 3 *л* эфира, осадок отфильтровывают и растворяют в 150 *мл* дистил. воды, доводят до pH 11 и извлекают 2 раза по 50 *мл* бутилового спирта, экстракт в свою очередь извлекают 20 *мл* дистил. воды при pH 2, обесцвечивают небольшим кол-вом активированного угля,

нейтрализуют NaOH или обработкой ионообменной смолой и сушат, получают 17,5 *г* II (R — фенил), т. пл. 161—180° (разл.) $\lambda_{макс}$ 240 *мμ*. Аналогично из α-нафтиламина получают II (R — нафтил-I), а также II (R — бензил), т. пл. 175—180°, [α]*D* —42,90°, $\lambda_{макс}$ 255 *мμ* и II (R — *n*-толил), т. пл. 143—170°, [α]*D* —11,35°, $\lambda_{макс}$ 240 *мμ*. С. Петрова

68523 П. Способ выделения и очистки нового противотуберкулезного антибиотика — пиридомицина. Умэдзава Хамао, Маэда Кэндзи [Дзайдан ходзин нихон косэйбуссицу гакудзюцу кёгикай]. Японск. пат. 7048, 27.10.54

Пиридомицин (I) получают извлечением из среды, содержащей I, органич. р-рителем или извлечением активированным углем (У) и вымыванием из У органич. р-рителем. 300 *л* культуральной среды (КС) от *Streptomyces albidoflavus*, содержащей 12 *г* I, извлекают 105 *л* бутилацетата. Экстракт, содержащий 11 *г* I, упаривают в вакууме при ~50° до 1,42 *л*, а затем концентрат, содержащий 8,33 *г* I, упаривают при ~ 45° до 115 *мл*, прибавляют 1 *л* эфира, оставляют стоять 16 час. при 0°—5° и отфильтровывают 8,2 *г* 91%-ного I, выход 62,2%. 980 *мл* КС извлекают 1100 *мл* бутилового спирта, экстракт при ~50° упаривают в вакууме до ~ 60 *мл*, прибавляют 200 *мл* эфира, упаривают в вакууме до 5 *мл*, прибавляют 20 *мл* эфира и отфильтровывают 20 *мг* 80%-ного I, выход 45%. 8,2 *г* 91%-ного I при нагревании растворяют в 40 *мл* C_2H_5OH, нерастворившуюся часть отфильтровывают и после стояния фильтрата при 0°—5° отфильтровывают 6,9 *г* чистого I, т. пл. 218°; $\lambda_{макс}$ (в сп.) 303 *мμ* ($E^{1\%}$ 1 *см* 209), $\lambda_{макс}$ (в 0,1 н. HCl 303 *мμ* ($E^{1\%}$ 1 *см* 250) и $\lambda_{макс}$ (в 0,1 н. NaOH) 331,5 *мμ* ($E^{1\%}$ 1 *см* 166). 0,16 γ/*мл* предотвращают рост *Mycobacterium tuberculosis* human type; приведены также данные об активности I против ряда других бактерий. К 200 *г* пасты микроорганизмов, отделенных фильтрованием от КС, прибавляют 1 *л* ацетона, извлекают при нагревании, отфильтровывают ацетон, р-р упаривают в вакууме до 50 *мл*, оставляют стоять 16 час. при 0°—5° и отфильтровывают 150 *мг* 50%-ного I. К 2 *л* КС, содержащей 40 γ/*мл* I, прибавляют 20 *г* У и после отфильтровывания У получают фильтрат, содержащий < 10 γ/*мл* I. У при ~50° извлекают 200 *мл* C_2H_5OH и фильтрованием получают спирт. р-р, содержащий 200 γ/*мл* I, выход 45%. Приведены спектры поглощения I в области 210—400 *мμ*.

С. Петрова

68524 П. Экстракционные процессы. Горецкий (Extraction processes. Goretzki R.). Англ. пат. 734505, 3.08.55

Спиртовый экстракт из полыни получают извлечением 10%-ным спиртом при 20° или 30—40° в течение 10—15 мин. К экстракту прибавляют сахарный сироп и спирт. экстракт из лекарственных растений, бесполезные или вредные составные части которых нерастворимы в конц. спирте, напр. *Zedoary*, калган, гвоздика, корица и перечная мята. О. Магидсон

68525 П. Избирательная экстракция. Комар (Processes for selective extraction. Comar M.). Англ. пат. 733617, 13.07.55

Разделяют в-ва экстракцией в 2-фазной системе, содержащей 2 взаимно растворимые жидкости и твердое в-во, растворимое в одной и нерастворимое в другой жидкости. Смесь в-в, подлежащих разделению, растворяют в одной из фаз, которую затем в противотоке контактируют с другой. Как модификация, одно из в-в, подлежащих разделению, может составлять третий компонент в 2-фазной системе, по другой модификации система может состоять из 3 фаз. В примерах описано отделение аскорбиновой к-ты от глюкозы и сахарозы с использованием системы H_2O—$CaCl_2$—ацетон; $FeCl_3$ от $AlCl_3$, используя H_2O—NaCl—ацетон; инсулин от органич. экстрактов, используя H_2O—$(NH_4)_2SO_4$—ацетон—петр. эфир; лизин от аргинина, используя H_2O—$(NH_4)_2SO_4$—изопропанол; барбалоин от изобарбалоина, используя H_2O—NaCl — ацетон; глюкозу от сахарозы, используя H_2O—$MgSO_4$ — пропионовую к-ту. О. Магидсон

68526 П. Способ выделения диосгенина из *Heloniopsis japonica* Maxim и *H. orientalis* Koidz. Оканиси Танэхито, Симаока Аримаса [Сионоги сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 5385, 26.08.54

Для выделения диосгенина (I; ф-ла $C_{27}H_{42}O_3$) растение или высушенные листья *Heloniopsis japonica* Maxim или *H. orientalis* Koidz извлекают низшим алифатич. спиртом, из экстрагированного продукта эфиром извлекают легко растворимые примеси, остаток гидролизуют и из гидролизата обработкой р-рителем выделяют I. 300 *г H. japonica* Maxim или *H. orientalis* Koidz на холоду в течение 4 час. извлекают 1,5 *л* CH_3OH, фильтруют и остаток извлекают 3 раза в течение 30 мин. горячим CH_3OH, экстракты соединяют и упаривают в вакууме. Из остатка удаляют в-ва, растворимые в эфире, к оставшемуся маслу прибавляют небольшое кол-во воды и спирт, в кол-ве, необходимом для получения р-ра в 50%-ном спирте, прибавляют HCl (к-ту) до содержания в р-ре 5% HCl и гидролизуют 6-час. кипячением. По окончании гидролиза охлаждают, фильтруют и осадок 3 раза извлекают эфиром, экстракт промывают 5%-ным водн. р-ром NaOH и водой, эфир отгоняют и кристаллизацией остатка из ацетона, обработкой активированным углем и повторной кристаллизацией из C_5H_5N выделяют 0,2 *г* I, т. пл. 207°; ацетат I, т. пл. 191°. С. Петрова

68527 П. Способ выделения из *Digenea simplex* активных составных частей. Муракама Синдзо, Такэмото Цунэмацу, Симидзу Сикамаса. Японск. пат. 7897, 28.10.55

Водный экстракт *Digenea simplex* упаривают до небольшого объема, разбавляют спиртом для удаления примесей и водн.-спирт. р-р пропускают через слой активированной Al_2O_3, кислой глины или активированного угля для адсорбции активных составных частей *D. simplex;* поглощенные в-ва вымывают водой и водн. р-р упаривают досуха. 600 *г D. simplex* настаивают 24 часа при 20° с 6 *л* воды, водн. экстракт упаривают на водяной бане до ~600 *мл*, прибавляют 1300 *мл* спирта при слабом нагревании и перемешивании и отфильтровывают нерастворимые примеси. Фильтрат пропускают через трубку (диам. 3 *см*, длина 30 *см*), наполненную на высоту 20 *см* активированным порошком Al_2O_3 или кислой глины, адсорбированный слой сначала вымывают 65%-ным спиртом до удаления ионов Cl, затем 2000 *мл* воды и выпариванием водн. р-ра досуха выделяют ~6 *г* желтовато-коричневого порошка, содержащего ~ 10% активных составных частей. Приведено еще 3 примера извлечения активных в-в из *D. simplex*. С. Петрова

68528 П. Способ выделения водорастворимого негемолитического просапогенина из семян конского каштана *(Aesculus hippocastanum)* для применения в качестве лекарственного средства. Меркель (Verfahren zur Gewinnung eines wasserlöslichen, nichthämolytischen Prosapogenins aus den Samen der Roßkastanie (*Aesculus hippocastanum*) zu arzneilicher Verwendung. Merkel Johannes). Пат. ГДР 11942, 6.08.56

Высушенные и измельченные плоды конского каштана, предварительно очищенные от кожуры и обезжиренные, исчерпывающе экстрагируют спиртом, лучше всего CH_3OH (I) или C_2H_5OH; спирт. вытяжки упаривают, осаждают спирт. или водно-спиртовым

р-ром гидрата окиси щел. или щел.-зем. металлов; или спирт. р-рами алкоголятов Na или K. Выделившийся неочищ. просапогенин во влажном виде кипятят с 98%-ным I или 94%-ным C_2H_5OH, осадок собирают и очищают обычным способом с добавлением обесцвечивающего угля. Пример. 50 *кг* очищенных от кожуры, обезжиренных и грубо измельченных в порошок семян конского каштана экстрагируют 250 *л* 98%-ного I при кипячении в течение 1 часа. Вытяжку по охлаждении отделяют от остатка на барабанной центрифуге, промывают 1 *л* 98%-ного I, получая всего 250 *л* метанольного р-ра. Объединенные р-ры после центрифугирования фильтруют через складчатый фильтр и в перегонной колбе упаривают до 75 *л*. К упаренной массе при перемешивании медленно и равномерно прибавляют 12,5 *л* 10%-ного метанольного р-ра KOH. По окончании добавления перемешивают еще 30 мин. и дают в течение 24 час. осесть. Осадок собирают на нутч-фильтре и сильно отсасывают (фильтрат А). Влажный осадок растворяют в 50 *л* кипящей воды, дают охладиться, переносят осадок вновь на нутч-фильтр, промывают холодной водой и сушат желтовато-белый осадок в термостате при 110°. Выход 1400 *г*. Сухой продукт измельчают в ступке, кипятят с 7,5 *л* 98%-ного I в стеклянной посуде в течение 1 часа, отфильтровывают и снова сушат (фильтрат Б). Сухой продукт (1250 *г*) растворяют в 60 *л* 60%-ного I при нагревании, р-р обрабатывают 10 *г* активированного угля, 10 мин. кипятят и горячим отфильтровывают, образовавшийся по охлаждении кристаллич. осадок отфильтровывают и сушат при 110° (фильтрат В). Он является просапогенином. Фильтраты А и Б объединяют (= 85 *л*) и упаривают до 25 *л*. При охлаждении получают 300 *г* просапогенина, который отфильтровывают и сушат. Водно-спиртовый фильтрат В упаривают до 1 *л* и обрабатывают 5 *л* 98%-ного I. Желатинообразная масса становится при этом твердо-зернистой. Осадок собирают и сушат. Объединенные осадки из фильтратов А—В перекристаллизовывают из 60%-ного I с углем. Общий выход из 50 *кг* муки — ~ 1,650 *кг* равен 3,3%.

Л. Михельсон

68529 П. **Способ получения сложных эфиров токорогенина. Нисикава Масамото, Хагихара Хикоити, Морита Кацура, Иноуэ Мититака** [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 877, 11.02.56

Токорегенинтриацетат (I) получают извлечением сапонина из цветов *Dioscorea tokoro* последующим ацетилированием и выделением I из полученной смеси ацетильных производных. 2 *кг* высушенных цветов *D. tokoro* кипятят 12 час. в смеси 6 *л* воды и 1,2 *л* конц. HCl, охлаждают, отфильтровывают, промывают водой и сушат 345 *г* остатка сапонина. Остаток извлекают эфиром в аппарате Сокслета и удалением р-рителя выделяют 44 *г* продукта, который кипятят 30 мин. с 3-кратным кол-вом $(CH_3CO)_2O$, отгоняют последний в вакууме и кристаллизацией остатка из абс. спирта получают ~20 *г* диосгенинацетата, а дальнейшей конц-ией маточного фильтрата получают 6 *г* I ф-лы $C_{33}H_{50}O_8$, чешуйки или иглы, т. пл. 255° (из водн. сп.). 1,5 *кг* высушенных цветов *D. tokoro* несколько раз при нагревании извлекают 5 *л* CH_3OH, отгонкой р-рителя выделяют 272 *г* сапонина, к которому прибавляют 300 *мл* 3%-ной спирт. HCl и кипятят 2 часа, разбавлением водой выделяют и отфильтровывают осадок. К осадку прибавляют 3-кратное кол-во $(CH_3CO)_2O$ и аналогично выделяют 5 *г* I.

С. Петрова

68530 П. **Способ выделения инактиватора калликреина. Краут, Кёрбель** (Verfahren zur Gewinnung eines Kallikrein-Inaktivators. Kraut Heinrich, Körbel Ruth, geb. Enkhardt) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 950959, 18.10.56; 954284, 13.12.56

Измельчают 1 *кг* освобожденных от жира и мяса околоушных слюнных желез скота и обрабатывают дважды по 5 *л* ацетона, удаляют отсасыванием ацетон, извлекают материал 2,5 часа при 50° 1200 *мл* 1 н. CH_3COOH + 2800 *мл* спирта, фильтрат, содержащий 230 000 ед. инактиватора, сгущают в вакууме до 1200 *мл*, взбалтывают с равным объемом эфира, водн. фазу смешивают с ацетоном, выпавший осадок растворяют в разб. CH_3COOH, слегка подщелачивают NH_3, центрифугируют и осаждают инактиватор 5-кратным кол-вом спирта. Выход 0,4—0,5 *г* с содержанием 180 000 ед. Аналогично из 1 *кг* поджелудочной железы скота получают 0,5 *г* с 20 000 ед., а из 4 *л* плазмы 3 *г* с 10 000 ед. Пат. ФРГ 950959.

Извлекают 10 *г* высушенной околоушной слюнной железы скота 200 *мл* 0,02 н. CH_3COOH, отфильтровывают 180 *мл* экстракта с содержанием 9000 ед. инактиватора, смешивают с 20 *мл* 25%-ного р-ра CCl_3COOH, оставляют на 30 мин. при 20°, фильтруют, к фильтрату прибавляют равный объем спирта, устанавливают NH_3 pH 8, выдерживают 16 час., фильтруют, в фильтрате устанавливают CH_3COOH pH 6 и упаривают в вакууме при 45° до объема 20 *мл*, извлекают эфиром в экстракторе 8 час., разбавляют 10-кратным объемом спирта, выдерживают 16 час. и отцентрифуговывают осадок, который растворяют в 30 *мл* воды, обессоливают на ионообменниках, фильтруют и осаждают 10-кратным кол-вом спирта, осадок отцентрифуговывают, промывают спиртом и эфиром. Выход 0,015 *г* с содержанием 7000 ед. инактиватора калликреина. Применяется при лечении массивными дозами калликреина. Пат. ФРГ 954284.

О. Магидсон

68531 П. **Обработка белковых гидролизатов. Хоглан, Пью** (Treatment of protein hydrolysates. Hoglan Forest A., Pugh Preston A., Jr) [International Minerals & Chemical Corp.]. Пат. США 2751408, 19.06.56

Для более полного использования тирозина (I) из белковых гидролизатов устанавливают р-ром NaOH в гидролизате pH 0,5—4, нагревают при 40—100°, отделяют от горячего гидролизата гумин, фильтрат доводят р-ром NaOH до pH 5,5—10, предпочтительно 5,5—6,5, после охлаждения до 20° выделяют I в течение 8—16 час. Получают ~ 69% всего находящегося в гидролизате I. Если маточный р-р сгустить, можно получить дополнительно и довести выход I до 80—85%. Р-р после отделения I устанавливают на pH 3—3,3 для выделения из него глутаминовой к-ты. Приведены примеры обработки пшеничного и кукурузного глютена.

О. Магидсон

68532 П. **Тиопроизводные ациламинированных трополонов и способ их получения. Мюллер, Веллю** (Thioderivés tropoloniques acylamines et leur procédé de préparation. Muller G., Velluz L.). Франц. пат. 1109228, 24.01.56

N-Дезацетил-N-ацил-алкилтиоколхицеины общей ф-лы (I): где R — H, алкил, ацил, ацилированный или неацилированный глюкозидный остаток, R′ — ацил,

RO, CH_3O, OCH_3, NHR', O, SR'' — I

карбоалкокси, R″ — замещ. или незамещ. алкил, получают р-цией алкилмеркаптопроизводного колхицеина (R — H) с к-той, хлорангидридом или ангидридом к-ты, хлоругольным эфиром в присутствии индиферентного р-рителя при т-ре, близкой к 0°. Смешивают при 0° 15 *мл* HCOOH и 6 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выдерживают

2 часа при 20° и медленно прибавляют к р-ру 2 *г* N-дезацетилтиоколхицина в C_5H_5N, охлажденному до —10°. После 2-час. выдержки при 20° разбавляют 20 *мл* воды, подкисляют HCl-к-той до pH 2, извлекают хлороформом. Высушенный экстракт отгоняют досуха, остаток кристаллизуют из 40 *мл* этилацетата. Выход I (R—CH_3, R'—CHO, R''—CH_3) 1,7 *г* (80%), т. пл. 259°, $[\alpha]^{20}D$ —275° (0,5, хлф.). Растворяют 800 *мг* N-дезацетил-деметилтиоколхицина в 24 *мл* пиридина, охлажденного до 0°, и прибавляют 8 *мл* бензоилхлорида. После 2-час. выдержки разбавляют 100 *мл* воды, извлекают хлороформом, промывают экстракт слабой HCl-к-той, 1 н. р-ром соды, после сушки и отгонки р-рителя остаток растворяют в 20 *мл* эфира и прибавляют 100 *мл* петр. эфира. Получают 900 *мг* (72%) N-дезацетил-N,O-дибензоилдеметилтиоколхицина, т. пл. 264—266°, $[\alpha]^{20}D$ — 114° (0,5, хлф.). Описано также получение N-дезацетил-N-формилдеметилтиоколхицина, т. пл. 284—287°, $[\alpha]^{20}D$ — 268° (0,5, хлф.); N—дезацетил-N-бензоилтиоколхицина, т. пл. 283—285°, $[\alpha]^{20}D$ — 86° (0,5, хлф.); N-дезацетил-N-бензоилдеметилтиоколхицина, т. пл. 252—254°, $[\alpha]^{20}D$ —38° (0,5, хлф.); N-дезацетил-N-карбэтокситиоколхицина, т. пл. 195°, $[\alpha]^{20}D$ — 240° (0,5, хлф.). Антимитотич. средства для медицины и сельского хозяйства. О. Магидсон

68533 П. Тиопроизводные трополонов ряда колхицина и способ их получения. Мюллер, Веллюз (Thiodérivés tropoloniques de la colchicine et leur procédé d'obtention. Muller G., Velluz L.) [Usines Chimiques des Lab. Francais U. C. L. A. F.]. Франц. пат. 1113761, 4.04.56

Для получения тиопроизводных трополонов (I) ряда колхицина, в частности для введения SCH_3-группы вместо метоксила в положении 10, обрабатывают щел. солью метилмеркаптана (II) соответствующее производное колхицина, у которого в положении 7 стоит $NHCOCH_3$-группа, а в положении 3 — группа OR (R — H, алифатич. или ароматич. ацил, алкил). Требуемое соединение получают фракционированной кристаллизацией или хроматографированием. Для получения тиоколхицина действуют II на колхицин. Для получения десметилтиоколхицина действуют II на десметилколхицин или на его легко омыляемые эфиры. Для получения тиоколхикозида действуют II на колхикозид. Получают тиоколхикозид, исходя из десметилтиоколхицина, конденсацией с тетраацетилбромглюкозой в щел. среде с последующим омылением. Для получения тиоколхицина, исходя из колхицина, растворяют 20 *г* Na в воде, получая 80 *мл* р-ра; охлаждая льдом, вводят в него 25 *г* метилмеркаптана (III), оставляют стоять 4 часа при 0°; полученную Na-соль II отсасывают и 25 *г* этой соли вносят в р-р 5 *г* колхицина в 100 *мл* воды. Механически встряхивают, оставляют на 16 час. при 20°, выливают в воду и экстрагируют хлороформом, экстракт промывают до нейтр. р-ции и, высушив р-р над $MgSO_4$, упаривают досуха. Растворяют в C_6H_6, хроматографируют на Al_2O_3. Получают хлороформный элюат, содержащий 2,1 *г* тиоколхицина, т. пл. 192°, $[\alpha]^{20}D$ = —221° (*с* 0,5, хлф.). Обратно выделяют непрореагировавшие 50% колхицина. Выход тиоколхицина 80% теории. Для получения тиоколхицина из колхицина по другому варианту 5 *г* колхицина растворяют в 100 *мл* воды и прибавляют р-р, полученный в результате р-ции 15 *г* III с 2 *г* Na в 50 *мл* воды. Дальше поступают как в 1-м варианте. По третьему варианту 5 *г* колхицина растворяют в 100 *мл* воды и прибавляют р-р, полученный при р-ции 15 *г* III с 17 *г* K в 50 *мл* воды. Обрабатывая затем, как указано выше, получают 25% теории тиоколхицина и регенерируют 55% колхицина. По четвертому варианту: 5 *г* колхицина растворяют в смеси из 50 *мл* воды и 50 *мл* CH_3OH, доводят до 30° и при сильном встряхивании вводят р-р, полученный р-цией 15 *г* III с 7,5 *г* Li в 60 *мл* воды; оставляют на 12 час. при 30°. Получают 1,23% тиоколхицина и регенерируют 60% колхицина. Для получения десметилтиоколхицина к 200 *мг* десметилколхицина прибавляют 200 *мг* Na-III в 4 *мл* воды. Встряхивают для получения однородного р-ра, оставляют на ночь, выливают р-р в воду, подкисляют HCl-к-той, экстрагируют хлороформом, промывают Na_2CO_3 и водой, сушат и упаривают досуха. Остаток перекристаллизовывают последовательно из этилацетата и ацетона. Получают 145 *мг* десметилтиоколхицина (70%) т. пл. 308°, $[\alpha]^{20}D$ — 249° (*с* 0,5, хлф.). Для получения десметилтиоколхицина из ацетата десметилколхицина 220 *мг* последнего обрабатывают Na-III, а дальше поступают как описано выше. Для получения тиоколхикозида 400 *мг* колхикозида вводят в р-р 400 *мг* III-Na в 2 *мл* воды, встряхивая. Через 16 час. при 23° подкисляют оранжевый р-р уксусной к-той и экстрагируют несколько раз смесью хлороформ-этанол, 1 : 1. Объединяют экстракты и сушат над K_2CO_3; упаривают досуха. Полученный продукт перекристаллизовывают из этанола и этилацетата. Выход 50%, т. пл. 215°, $[\alpha]^{20}D$ = —550 ± 10° (*с* 0,5, вода). Для получения тиоколхикозида из десметилтиоколхицина 500 *мг* его растворяют в 2,5 *мл* 1 н. NaOH. К охлажд. до 0° р-ру прибавляют 700 *мг* тетраацетилбромглюкозы в 3,5 *мл* ацетона. Красный р-р оставляют на 15 час., прибавляют 25 *мл* слабоподщелоченной воды. Экстрагируют хлороформом, промывают водой, сушат над $MgSO_4$. Тетраацетат колхикозида омыляют 0,03 *мл* спирт. KOH, растворив в 3 *мл* этанола и оставив на холоду на ночь. Тиоколхикозид сушат и очищают как описано выше. Л. Михельсон

68534 П. Способ приготовления водных растворов стероидных гормонов. Эрхарт, Крос, Пёльниц, Рушиг (Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen von Steroidhormonen. Ehrhart Gustav, Krohs Walter, Pölnitz Wolfgang Freiherr von, Ruschig Heinrich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 932151, 25.08.55

В добавление к ранее описанному в пат. ФРГ 930171 способу (РЖХим, 1956, 79421) предложено осуществлять приготовление водн. р-ров стероидных гормонов, используя в качестве р-рителей соли оксибензойных к-т с NH_3 или органич. основаниями. Пример. 30 *мг* кортизонацетата (I) и 1,2 *г* салициловокислого этаноламина растворяют при нагревании в 1 *мл* воды. Дают охладиться и доливают водой до 3 *мл*. Таким же способом можно растворить в воде до 3 *мл* следующие в-ва: 16 *мг* I, 900 *мг* салициловокислого этаноламина (II), 16 *мг* I, 900 *мг* II и 300 *мг* 1-фенил-2,3-диметил-4-диметиламинопиразолона-(5); 15 *мг* дезоксикортикостеронацетата (III); 750 *мг* II; 15 *мг* III, 750 *мг* II и 60 *мг* диметиламинометилфенилфосфиновокислого Na; 30 *мг* III, 1 *г* II, 30 *мг* прогестерона (IV), 900 *мг* II, 15 *мг* I, 1,5 *г* салициловокислого диэтаноламина, 30 *мг* IV, 900 *мг* 2-окси-4-этоксибензойнокислого этаноламина; 30 *мг* IV, 750 *мг* салициловокислого аммония; 30 *мг* IV, 900 *мг* салициловокислого диметиламиноэтанола, 30 *мг* IV, 900 *мг* салициловокислого пиперидинэтанола; 30 *мг* IV, 900 *мг* салициловокислого морфолина. Л. Михельсон

68535 П. Способ получения водных растворов стероидных гормонов. Эрхарт, Крос, Пёльниц, Рушиг (Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen von Steroidhormonen. Ehrhart Gustav, Krohs Walter, Pölnitz Wolfgang von, Ruschig Heinrich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning] Пат. ФРГ 948184, 30.08.56

В качестве в-в, сообщающих растворимость в воде

стероидным гормонам, применяются Na-соли оксибензойных к-т, напр. салицилата Na (I), 2,5-диоксибензоата Na или 2-окси-4-этоксибензоата Na (II), совместно с легко растворимыми в воде **фенилметилпиразолонами**, напр. 1-фенил-2,3-диметилпиразолоном-5 (III), 1-фенил-2,5-диметилпиразолоном-3, 1, 2-диметил-3-фенилпиразолоном-5 (IV), 1-фенил-2,3,4-триметилпиразолоном-5 (V), 1,2,4-триметил-3-фенилпиразолоном-5 (VI), 1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолоном-5;1,2-диметил-3-фенил-4-аминопиразолоном-5; 1,2-диметил-3-фенил-4-диметиламинопиразолоном-5 (VII) или с их смесями, причем стероидный гормон нагревают с требуемым кол-вом соли оксибензойных к-т и небольшим кол-вом воды, прибавляют фенилметилпиразолон и разбавляют водой. Препараты, получаемые указанным способом, требуют малых кол-в в-в, сообщающих растворимость, вследствие чего не вызывают раздражений при инъекции и не обладают снотворным побочным действием (как в случае уретанов). Примеры. 24 *мг* ацетата кортизона (VIII) и 600 *мг* I растворяют при нагревании в 1 *мл* воды, прибавляют 900 *мг* IV и дополняют до 3 *мл*; аналогично получают препараты общим объемом 3 *мл* из (в *мг*) 15 VIII, 600 I и 600 IV; 15 VIII, 600 I, 600 IV и 300 1-фенил-2,3-диметил-4-диметиламинопиразолона-5 (IX); 18 VIII, 600 I и 900 V; 15 VIII, 600 I и 900 VI; 15 VIII, 6 ацетата дезоксикортикостерона (X), 600 I и 600 IV; 15 VIII, 600 I и 300 IV и 300 VII; 15 X, 450 I и 600 VI; 15 X, 600 I и 300 IV; 15 X, 450 I и 600 IV; 15 X, 600 I и 300 V; 15 X, 600 I, 300 V и 300 IX; 30 прогестерона (XI), 450 I и 600 IV; 30 XI, 600 I и 300 IV; 30 XI, 600 I и 450 VI; 30 X, 600 I и 600 III; 30 XI, 600 гентизиновокислого Na и 300 IV; 30 XI, 600 II и 300 IV; 30 тестостерона (XII), 450 I, 300 VI и 300 V; 30 XII, 500 I и 400 IV; 30 XII, 400 I и 500 VI. Ю. Вендельштейн

68536 П. **Ионообменная смола — индикатор для желудочного сока** (Ion-exchange resin indicator compounds) [Security Trust Co. of Rochester]. Англ. пат. 728383, 20.04.55

Ионообменный индикатор для определения pH желудочного сока состоит из комплекса ионообменного синтетич. полимера с 0,04—0,5 ммоля замещающихся и легко определяемых в дозе индикаторных ионов (I), при этом кол-во I на 1 *г* ионообменной смолы меньше общей емкости смолы. Препарат назначают внутрь и, если конц-ия HCl в желудочном соке выше нормы, I вытесняется и появляется в жидкостях организма, напр. моче, крови, слюне, поту. Конц-ия I в смоле варьирует в зависимости от размера дозы, которая может быть 1—50 *г*. Употребляют смолы марок амберлит и пермутит, а в качестве I хлоргидрат хинина, хлорид тетраметиламинотиазония (метиленовый синий), хлоргидрат 2,4-диамино-4′-этоксиазобензола (серений), Na-флуоресцеин (уранин), KJ и KCNS. Описаны биологические тесты, в которых индикаторное в-во смешивают с HCl-к-той и желудочным соком при различных pH. О. Магидсон

68537 П. **Устройство для приготовления йодсодержащих лекарственных препаратов для внутреннего употребления.** **Миясака Санкити, Ацума Садакацу** [Ацума Садакацу]. Японск. пат. 5337, 30.07.55

Приведены и описаны 4 схемы лабор. аппаратуры для йодирования при получении глицеридов дийодпроизводных алифатич. жирных к-т из соответствующих эфиров ненасыщ. алифатич. к-т, содержащих этиленовую связь. С. Петрова

68538 П. **Метод получения препарата для наружного лечения инфекционных заболеваний животных.** **Шифер** (Verfahren zur Herstellung eines Präparates zur äußerlichen Behandlung infektiöser Tierkrankheiten. Schiefer Hans). Австр. пат. 180170, 10.11.54

Препарат для указанных целей получают смешиванием 60—70 *г* 2—3%-ного р-ра борной к-ты с 3—8 *г* 70—80 об.%-ного эвкалиптового масла, 24—32 *г* 40—45 об.%-ного спирта и 2 *г* анетола; после 4—12 час. стояния смесь фильтруют. М. Старосельская

См. также: Лекарств. в-ва: общие вопр. 66434; неорганич. 68069; органич. 66706, 67480—67483, 67536, 67550, 57551; 26055Бх. Алкалоиды 67635. Глюкозиды 67599. Гликозиды 67598, 67631; 26274Бх. Витамины 67654, 67656, 67658, 68853, 69043. Антибиотики 67650, 67659, 68603; 26048Бх, 26058Бх, 26059Бх, 26065Бх, 26089Бх, 26090Бх. Анализ 25672—25674Бх, 25676—25678Вх, 25907Бх

ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы *Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников*

68539. **Достижения в развитии сельскохозяйственных химикатов. II. О фосфорорганических инсектицидах. Цой Сам Ер, Се Бен Сен**, Хвакак ка хвакак коноп, Ж. химии и хим. пром-сти, 1957, 1, № 5, 290—307 (кор.)

Обзор. Часть I см. РЖХим, 1957, 72103. Ю. Баскаков

68540. **Совещание по вопросам ядохимикатов. Пан Бон Хвар,** Хвакак ка хвакак коноп, Ж. химии и хим. пром-сти, 1958, 2, № 1, 58 (кор.)

Совещание состоялось в ноябре 1957 г. в Ин-те химии АН КНДР. Ю. Б.

68541. **Некоторые вопросы развития химии ядохимикатов в КНДР. Пан Бон Хвар,** Хвакак ка хвакак коноп, Ж. химии и хим. пром-сти, 1958, 2, № 1, 43—47 (кор.)

68542. **Современное состояние и перспективы производства новых инсектофунгицидов. Орлов В. И.** В сб.: Материалы Объедин. научн. сессии по хлопководству. Т. 2. Ташкент, Госиздат УзССР, 1958, 245—249

68543. **Пути повышения эффективности истребления серых крыс (*Rattus norvegicus* Berk) химическим методом. Айзенштадт Д. С.,** Вопр. экологии. Киев, 1957, 2, 254—261

Хорошие результаты получены при опылении нор крыс, мусорных ящиков и канализационной системы смесью (1 : 1) фосфида Zn и дуста ДДТ. И. Мильштейн

68544. **Уничтожение мышей с помощью эндрина. Вулф** (Controling mice by using endrin. Wolfe Homer R.), Better Fruit, 1957, 52, № 3, 7—8, 15 (англ.)

Для борьбы с мышами применяют в осенние месяцы опрыскивание растений р-рами эндрина в дозе 1,32—1,54 *кг/га*. К. Бокарев

68545. **Современное положение в области борьбы с грызунами. Телле** (Der gegenwärtige Stand der Nagetierbekämpfung. Telle H. J.), Prakt. Chem., 1957, 8, № 12, 394—398, 402—404 (нем.)

Обзор. Библ. 14 назв. И. Мильштейн

68546. **Исследования в области органических инсектицидов. I. Приготовление некоторых замещенных полиенамидов и их инсектицидные свойства. Хёйсман, Смит, Мелцер** (Investigations on organic insecticides. I. Preparation and insecticidal properties of some substituted polyenamides. Huisman H. O., Smit A., Meltzer J.), Recueil trav. chim., 1958, 77, № 2, 97—102 (англ.)

Проведен синтез и изучена инсектицидная активность ряда амидов *транс*-β-ионилиденуксусной к-ты (I) и N-изобутиламида *транс*-витамин-А-кислоты (II) в ее

полной *транс*-форме. Взаимодействием I (0,05 моля) и очищ. PCl_3 (0,033 моля) в безводн. C_6H_6 (150 *мл*) при 50° (часа 2) получен хлорангидрид I (III); III не выделяют, а декантируют содержащий III C_6H_6-р-р и добавляют к нему 30 *г* изопропиламина в безводн. C_6H_6; после 1 часа перемешивания смесь фильтруют, промывают фильтрат 2 н. HCl, 2 н. NaOH, водой, сушат Na_2SO_4 и выпаривают C_6H_6 в вакууме, получая N-изопропиламид I; выход 76%, т. пл. 119—120° (из CH_3OH-воды), максимум поглощения в УФ-спектре (в C_2H_5OH) 290 *мμ*, ε(мол.) 18100. Все р-ции проведены в атмосфере N_2. Аналогично получены следующие амиды I [даны — выход, т. пл., максимум поглощения в УФ-спектре в *мμ* (измеренный в спирт. р-ре) ε(мол.)]: N-изобутиламид, 75%, 124—125°, 290, 18 400; N-изоамиламид, 74%, 123—125°, 285, 17 300; N-*н*-лауриламид, 80%, 70—73°, 290, 17 000; N-диэтиламид, 90%, масло (этот и остальные препараты очищены хроматографич. путем на малоактивной Al_2O_3 с последующим вымыванием петр. эф.), 285, 16 700; N-диизопропиламид, 95%, масло, 285, 16 100; N-1,3-диметилбутил-N-этиламид, колич., масло, 285, 16 200; N-морфолиламид, 95%, масло, 285, 16 400. Аналогично III (но без нагревания, выдерживая смесь 3—4 часа при —5° в темноте) получают хлорангидрид II, который превращают в N-изобутиламид II; выход 66%, т. пл. 116—118°, максимум поглощения в УФ-спектре 350 *мμ*, ε(мол) 36 100. Ни одно из полученных соединений при испытании на *Musca domestica* L., *Sitophilus granarius* L., *Aphis fabae* Scop. и *Tetranychus urticae* Koch не проявило инсектицидных свойств. Г. Швиндлерман

68547. **Новые инсектициды. Ито** (Ito Takeo), Якутаку кэнкю, Yakugaku-kenkyu, Japan. J. Pharmacy and Chem., 1957, 29, № 7, 1—15 (японск.)

Обзор. Ю. Б.

68548. **Борьба с москитами. Уаймер** (Lucha científica contra el mosquito. Wymer W. H.), Hacienda, 1958, 53, № 3, 34—35, 48, 50 (исп.)

68549. **Вредители тропических деревьев. Букок** (Insect enemies of tropical timber. Boocock D.), World Crops, 1958, 10, № 1, 9—12 (англ.)

Описаны некоторые насекомые-вредители деревьев в тропич. районах Африки, вред, причиняемый ими, и практич. рекомендации по борьбе с вредителями. Ю. Фадеев

68550. **Продолжительность сохранения осадков инсектицидов при обработке ими коры кофейного дерева *(Coffea arabica)*. I. Осадки ДДТ. Робинсон, Месмер** (The persistence of insecticides deposits applied to the bark of coffee trees *(Coffea arabica)*. I. DDT deposits. Robinson J., Mesmer E. T.), E. Afric. Agric. J., 1957, 23, № 2, 130—134 (англ.)

При опрыскивании стволов кофейного дерева эмульсиями ДДТ уменьшение кол-ва осадка инсектицида происходит по ур-нию lg (содержание ДДТ) = 2,7694—0,1924 lg $(T + 1)$, где T — время в неделях с момента опрыскивания, или lg (содержание ДДТ) = 2,3690—0,116 lg $(t + 1)$, где t — время в днях. Эта зависимость имеет линейный характер. При добавлении на 1 *л* 25%-ного концентрата эмульсии ДДТ 35 *г* смолы 15—9/LP, линейная зависимость нарушается. Причины линейной зависимости не установлены, но наиболее вероятной причиной этого явления является испарение ДДТ, в результате которого происходит основная потеря остатков инсектицида. Ю. Фадеев

68551. **Использование инсектицидов в лесном и сельском хозяйстве. Уоткинс, Уокер** (The use of insecticides in forestry and agriculture. Watkins G., Walker P. T.), E. Afric. Agric. J., 1957, 23, № 2, 74—81 (англ.)

Приведены основные сведения по различным областям применения инсектицидов в лесном и с. х., хим. классификации, формам применения. Кратко рассмотрены свойства и применение ДДТ, ГХЦГ, альдрина (I), дильдрина (II) и др. Приведен также краткий перечень вредителей древесных пород и мер борьбы с ними. Сообщается, что в районах Восточной Африки в продаже имеется значительный набор инсектицидов (приведены последовательно инсектицид и кол-во препаратов на его основе): ДДТ, 14; ГХЦГ, 12; линдан, 12; I, 9; II, 6; эндрин, 2; паратион, 5; малатион, 2; шрадан, 3; диазинон, 1; минер. масла, 3; арсенат Pb, 2; никотин, 1; хлордан, 1; токсафен, 1; дибромэтан, 3. Ю. Фадеев

68552. **Влияние опрыскивания листьев инсектицидами на рост, урожай и химический состав сои. Пробст, Эверли** (Effect of foliage insecticides on growth, yield and chemical composition of soybeans. Probst A. H., Everly Ray T.), Agron. J., 1957, 49, № 11, 577—581 (англ.)

Растения сои, обработанные (указаны дозы в *кг/га*) ДДТ (эмульсия, суспензия, масляный р-р, смачивающийся порошок) 2,24, вторично (через год) ДДТ 1,9, 2,8 и 4; альдрином 0,9; хлорданом 2,4, дильдрином 0,9; эндрином 0,45, ЭПН 1,8, гептахлором 1, метоксихлором 2,9, шраданом 0,56, деметоном 0,56, ТДЕ 1,8, имели обожженные листья; однако это не отражалось на урожае в случае однократной обработки. Резкое снижение урожая наблюдалось при нескольких обработках масляным р-ром ДДТ, при однократной обработке диланом (1,8 *кг/га*) и ГХЦГ (1 *кг/га*). Вес 100 семян, содержание белка и масла, йодное число масла почти не изменялись. Л. Стонов

68553. **Насекомые почвы, их значение и борьба с ними. Пастрана** (Los insectos del suelo, su importancia y metodos de lucha. Pastrana Jose A.), An. Soc. cient. argent., 1957, 164, № 3—4, 87—95 (исп.)

Обзор. Приведены данные об экономич. значении борьбы с насекомыми почвы, их видовом составе, причиняемых насекомыми заболеваниях и поражениях насаждений. Средствами борьбы с насекомыми почвы служит применение севооборотов, тщательная обработка почвы, а также применение инсектицидов — альдрина, гептахлора, γ-ГХЦГ, дильдрина, хлордана, эндрина и ДДТ в виде порошков или эмульсий, иногда в смеси с удобрениями. Хлорсодержащие инсектициды способны адсорбироваться коллоидами почвы и сохранять свое токсич. действие в течение длительного времени (до 1 года). А. Верещагин

68554. **Инсектицидные свойства некоторых фосфорорганических соединений. Пайкин Д. М., Шабанова М. П., Гампер Н. М., Ефимова Л. Ф.** В сб.: Химия и применение фосфорорган. соединений М., АН СССР, 1957, 408—419

При конц-ии 0,05% 95—100%-ную смертность вредной черепашки (ВЧ) вызвали 2,4,5-трихлорфенилдиэтил-, 3-этоксифенилдиметил-, β-хлорэтилди-(*п*-нитрофенил)-, 3-пропоксифенилдипропил- и этил-*бис*-(2-хлор-4-нитрофенил)-тиофосфаты, 3-пропоксифенилдиэтил- и β-хлорэтил-бис-(*п*-нитрофенил)-фосфаты, о,о-диэтилкарбометокси и карбэтокситионофосфаты вызывают 95—100%-ную смертность ВЧ в конц-ии 0,3%, а 95—100%-ную смертность мучнистого червеца (МЧ) — в конц-ии 0,005%. Тиофосфористые к-ты, эфиры аминофосфиновых и аминотиофосфиновых к-т оказались слабыми инсектицидами. Среди эфиров тионо- и тиолфосфиновых к-т наиболее активны о-метил и о-этил-о-*п*-нитрофенилметилтионофосфонаты и о-этил-S-(β-этил-меркаптоэтил)-метилтиолофосфонат (I). о,о-диэтил-S-(β-этилмеркаптоэтил)-дитиофосфат (II) дает 95—100%-ную смертность МЧ и ВЧ соответственно в конц-ии 0,005 и 0,0005%; его диметиловый аналог (III) — соответственно 0,025 и

> 0,0005%, а о,о-диметил-S-(β-метилмеркаптоэтил)-дитиофосфат (IV) — 0,015 и > 0,0005%. Испытания внутрирастительного действия методом предпосевной обработки семян 0,6%-ными р-рами показали, что I и $C_2H_5O(C_2H_5)P(O)SCH_3$ дают на 7-е сутки 77,5%-ную смертность BR, а III, IV и меркаптофос — 85-, 82,5-, 87,5- и 60%-ную смертность. II обладал системным действием на грызущих насекомых. Личинки первого возраста итальянского пруса погибали на 52,8% и 100% при питании 17-дневными побегами пшеницы, полученными из семян, обработанных 0,05 и 0,02%-ными р-рами II. А. Грапов

68555. **Новые опыты борьбы с цикадой парагвайского чая *Fidicina mannifera*.** Лисер-и-Трельес (Nuevos ensayos para combatir la chicharra de la yerba mate. Fidicina mannifera. Lizer y Trelles Carlos A.), An. Soc. cient. argent., 1957, 164, № 3—4, 81—86 (исп.)

Исследовано действие систокса (I), метасистокса (II), изолана (III) и препарата, содержащего III + + вазелин + ланолин (IV), на цикаду, поражающую деревья парагвайского чая матэ в Аргентине. По эффективности действия на покоящиеся куколки цикады препараты располагаются в ряду I > III = = IV > II, а по действию новорожденные личинки — в ряду IV > III > I > II. А. Верещагин

68556. **Последствия обработки инсектицидами для паразитов червецов. (Влияние зимнего опрыскивания против *Pseudaulacaspic pentagona* Targ. на его паразита *Phospaltella berlesei* How.)** Бенасси, Бьянки (Incidénce des traitements insecticides sur les parasites de coccides. (Action des traitements «d'hiver» contre *Pseudaulacaspis pentagona* Targ., sur son parasite spécifique: *Prospaltella berlesei* How). Benassy C., Bianchi H.), Phytiatr.-phytopharmac., 1957, 6, № 3, 135—141 (франц.)

Изучено влияние 4 препаратов, предназначенных для зимней обработки (нефтяное масло (I), желтое масло (II), паратион (III) и смесь I с ДДТ), на червеца *Pseudaulacaspis pentagona* Targ. и его паразита *Prospaltella berlesei* How. I слабо действует и на червеца, и на паразита. Прибавление III или ДДТ увеличивает токсичность I для паразита, не повышая активности против червеца. II (содержит динитро-*о*-крезол) сильнее действует на червеца, чем на паразита. Личинки более чувствительны к инсектицидам, чем нимфы. К. Бокарев

68557. **Производство пиретрума в послевоенный период.** Джонс (Pyrethrum — the post-war story. Jones G. D. Glynne), Chem. Prod., 1958, 21, № 4, 138 (англ.)

68558. **Борьба с мухами в стойлах.** Дав (Push button control for dairy flies. Dove W. E.), Agric. Chemicals, 1957, 12, № 12, 43—44, 111, 113 (англ.)

Наиболее эффективным и полностью безвредным для животных и молока инсектицидом является 1,1%-ный р-р в дезодорированном минер. масле пиренона — смеси пиретрина и пиперонилбутоксида (1:10). Норма расхода пиренона 1—2 $г/м^3$. Дано описание различных типов опрыскивателей. М. Бенсон

68559. **Проникновение и остаточное действие на красного клеща некоторых овицидов.** Мелцер (Penetratie en werkingsduur van enkele spintoviciden. Meltzer J.), Meded. Landbouwhogeschool en Opzoekingsstat staat Gent, 1957, 22, № 3, 457—464 (флам.; рез. англ.)

Р-ры *n*-хлорфенилбензолсульфоната (I), хлорбензида (II), тедиона (III) и 4-хлорфенил-4'-хлорбензолсульфоната (IV) в конц-ии 0,1%, нанесенные на верхнюю сторону листа фасоли, вызывают 100%-ную смертность личинок *Tetranychus urticae* Koch, подсаженных на нижнюю сторону листа; в ряду I > II > III и IV овицидная активность падает. III в дозе 10 γ сохраняет свою активность 3 недели, смывание ацетоном не уменьшает его активности. III обладает кишечным действием на личинок и самок *T. urticae*. Остаточное действие I, II и III обратно пропорционально их проникающей способности. Бутилфеноксиизопропилхлорэтилсульфит теряет активность через 1 неделю после обработки, активность *бис*-(4-хлорфенил)-трихлорэтанола в конц-ии 300 *мг/л* не уменьшается за 2 недели. А. Грапов

68560. **Новый контактный инсектицид.** Смольянников В. Б., Бюл. научно-техн. информ. Ставропольск. н.-и. ин-та с. х., 1957, № 3, 54—56

Препарат № 47 (роданированный хлорэкс) высокоэффективен по отношению к калифорнийской и желтой грушевой щитовкам, к акациевой ложнощитовке, тлям, грушевой медянице. При обработке в летний период препарат в конц-ии 0,1% фитоциден по отношению к персикам. и абрикосам. И. Мильштейн

68561. **Определение устойчивости саранчи к 4,6-динитро-*о*-крезолу в зависимости от ее веса, возраста и пола.** Мак-Куэйг (Determination of the resistance of locusts to DNC in relation to their weight, age and sex. MacCuaig R. D.), Ann. Appl. Biol., 1956, 44, № 4, 634—642 (англ.)

При применении 4,6-динитро-*о*-крезола (DNC) в качестве контактного яда к имаго двух видов саранчи (*Shistocerca gregaria* и *Locusta migratoria migratorioides*) установлено, что устойчивость саранчи прямо пропорциональна ее весу и не зависит от пола или возраста. А. Бурова

68562. **Эфиры *n*-метил- и *n*-изопропилминдальных кислот как репелленты для комаров.** Бартел, Гертлер (Esters of *p*-methyl- and *p*-isopropylmandelic acids as mosquite repellents. Barthel W. F., Certler S. I.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 135—136 (англ.)

Приготовлены следующие эфиры *n*-метилминдальной к-ты (в скобках указаны т. кип. °C/*мм*, $n^{25}D$, выход в %): пропиловый (157/12, 1, 5055, 30), бутиловый (162—166/13, 1, 4999, 48), пентиловый (174/12, 1,4995, 43) и эфиры *n*-изопропилминдальной к-ты (значения цифр те же): метиловый (160—161/10, т. пл. 81—82, —, 45), этиловый, (166/10, т. пл. 39—41, —, 60), пропиловый (174/10, 1,4938, 62), аллиловый 177/10, 1,5118, 53), бутиловый (182—183/10, 1,4955, 61), пентиловый 189—190/10, 1,4926, 59) и гексиловый (201—202/10, 1,4918, 66). Исходные *n*-метил- и *n*-изопропилминдальные к-ты получены обычными методами соответственно из *n*-метилбензальдегида и куминового альдегида. Синтезированные эфиры не обладают отпугивающим действием на комаров. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 18700. К. Бокарев

68563. **Выяснение причин малой эффективности эмульсий и получение более эффективных препаратов ДДТ. Фукс Н. А., Казакова Т. П., Трегубов А. Н., Клечетова А. М., Погодина Л. Н., Калугина Т. И.,** Тр. Центр. н.-и. дезинфекц. ин-та, 1957, вып. 10, 171—178

68564. **Зависимость инсектицидной эффективности препаратов ДДТ от их физико-химических свойств. Клечетова А. М., Калугина Т. И.,** Тр. Центр. н.-и. дезинфекц. ин-та, 1957, вып. 10, 179—185

68565. **Использование реакции с пиридином и щелочью для анализа пестицидов, содержащих активные атомы галоида.** Берчфилд, Шульдт (Pyridine-alkali reactions in the analysis of pesticides containing active halogen atoms. Burchfield H. P., Schuldt Paul H.), J. Agric. and Food Chem., 1958, 6, № 2, 106—111 (англ.)

Дихлор-S-триазины, 1-фтор-2,4-динитробензол; 1,1-диокись 3,4-дихлортетрагидротиофена; CCl_3COOH и

каптан, содержащие активный галоид, можно количественно определять колориметрич. методом, основанным на их взаимодействии с пиридином и щелочью. Качеств. определение возможно для гептахлора, хлордана, линдана, токсафена, фигона, спергона и других пестицидов. Дан обзор условий анализа отдельных соединений и механизма протекающих р-ций. Л. Вольфсон

68566. **Фумигация сельскохозяйственных продуктов. XV. Всхожесть и рост зерна, фумигированного бромистым метилом. Лубатти, Блэккит** (Fumigation of agricultural products. XV. Germination and growth of cereals fumigated with methyl bromide. Lubatti O. F., Blackith R. E.), J. Sci. Food and Agric., 1957, 8, № 12, 691—697 (англ.)

При фумигировании семян ячменя различных сортов овса, пшеницы, риса и маиса CH_3Br, взятым в кол-ве 600 и 1200 *мг/л* в час, найдено, что наиболее устойчивым является ячмень. Изменения в сорте не сказываются на устойчивости. Всхожесть всех семян зависит от влажности, при которой хранятся обработанные или необработанные семена до посева. Влажность $> 10\%$ уменьшает всхожесть зерна. Часть XIV см. РЖХим, 1957, 38279. К. Швецова-Шиловская

68567. **Распределение смеси дихлорпропан + дихлорпропен в различных почвах. Ван-ден-Бранде, Д'Эрд, Кипс** (Verspreiding van dichloorpropaandichloorpropeen in verschillende grondsoorten. Van den Brande J., D'Herde J., Kips R. H.), Meded. Landbouwhogeschool en Opzoekingsstat. staat Gent., 1957, 22, № 3, 377—386. Discuss., 386 (флам.; рез. англ., нем., франц.)

В лабор. и полевых опытах по борьбе с картофельной нематодой изучено влияние рода почвы, влажности ее и содержания в ней органич. в-в на распределение ДД в почве. А. Грапов

68568. **Работы в области органических фунгицидов. II. Взаимодействие тиофосгена с 2-меркаптобензотиазолом, алкилксантогенатами и диалкилдитиокарбаматами. Збировский, Эттель** (Prace v oblasti organických fungicidů II. Reakce thiofosgenu s 2-merkaptobenzthiazolen, s alkylxanthogenany a s dialkyldithiokarbamidany. Zbirovský Miroslav, Ettel Viktor), Chem. listy, 1957, **51**, № 11, 2094—2098 (чешск.)

К взвеси Na-соли 2-меркаптобензотиазола в эфире прибавляют р-р $CSCl_2$ (I) в эфире и после нагревания 0,5 часа до кипения получают *бис*-(бензотиазолил)-тритиокарбонат, выход 87%, т. пл. 147,5° (из C_6H_6). Взаимодействие I с алкилксантогенатами K в эфире ведет при временном появлении красной окраски р-ра к образованию димерных *бис*-(тиокарбалкокси)-тритиокарбонатов с общей ф-лой $[CS(S—CS—OR)_2]_2$ (перечислены R, выход в %, т. пл. в °C): CH_3, 91, 158 (толуол); C_2H_5, 89, 161 (бзл.); *н*-C_3H_7 (II), 92 (60% в сп.), 160 (сп.. + ксилол); *н*-C_4H_9, 84, 130 (сп.— ксилол). В качестве продукта взаимодействия пропилксантогената K (III) с I в C_6H_6 (0,5 часовое нагревание) получили с выходом 97% мономерный *бис*-(тиокарбопропокси)-тритиокарбонат (IV). Кипячение IV в эфире с небольшим кол-вом III ведет к образованию II с выходом 82%. Таким же образом протекает р-ция на холоду в C_2H_5OH с прибавкой порошка NaOH (выход 82%). Аналогично ведут себя остальные мономеры. Прибавлением по каплям 1 моля (20—40%-ного водн. р-ра) соответствующего амина к смеси 41 *г* NaOH, 150 *мл* H_2O и 80 *г* CS_2 в течение 1,5 час. при 15—25°, 1-часовым нагреванием до 20° и сгущением под вакуумом при т-ре $\leqslant 50°$ синтезированы диметил-(V) и диэтилдитиокарбаматы Na (VI) с выходами 86 и 83% соответственно. При взаимодействии V с I при охлаждении в эфире C_6H_6, петр. эфире или C_2H_5OH образуется *бис*-(диметилтиокарбамил)-тритиокарбонат, из которого при отщеплении CS_2 получается тетраметилтиураммоносульфид, выходы соответственно примененному р-рителю равны 91, 74, 72 или 53%, т. пл. 108—110° (C_6H_6 + петр. эф. или сп.). Аналогично из I и VI в эфире образуется тетраэтилтиураммоносульфид, выход 90%, т. пл. 30—32°. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 27495. А. Emr

68569. **Эфиры тиосульфокислот — новые средства для борьбы с бактериальными болезнями растений. Бельтюкова К. И., Болдырев Б. Г.,** Докл. АН СССР, 1957, 117, № 3, 500—503

Изучены противобактериальные свойства алкан- и аренсульфокислот с общими ф-лами RSO_2SR' (I) и $XC_6H_4SO_2SR''$ (II), где R — CH_3, C_2H_5, C_3H_7, *изо*-C_3H_7, C_4H_9, *изо*-C_4H_9, $C_6H_5CH_2$; R'—C_2H_5, C_3H_5, C_3H_7, *изо*-C_3H_7, C_4H_9, *изо*-C_4H_9, X — H, Cl, OCH_3, NO, $NHCOCH_3$, NH_2; R'' — C_2H_5, C_3H_5, C_3H_7, *изо*-C_3H_7, C_4H_9, *изо*-C_4H_9. I наиболее активно действует на возбудителей бактериозов из рода *Xanthomonas*. II, при X = H проявляют такую же активность к *Xanthomonas* и не уступают им по действию на *Pseudomonas* и *Erwinia*. Введение заместителей X в II в *n*-положение к тиоэфирной группе приводит к снижению активности, в особенности в случае X—NO_2 и $NHCOCH_3$. При обработке семян многолетних бобовых трав, овощных и зерновых культур препараты способствуют повышению всхожести, увеличению размеров проростков и их веса, уменьшению кол-ва заболевших всходов. Проведены полевые испытания предпосевной обработки семян (перечисляются R и R' в I, с.-х. культура, урожай в процентах к контролю, заболевание, поражаемость в процентах растений в контроле и после обработки; CH_3, C_4H_9, капуста (К), 115—120, сосудистый бактериоз (СБ), 1,57—3,9; 0,98—3,1; C_2H_5, C_4H_9, К, 115—130, СБ, 1,57—3,9, 0—0,08; C_3H_7, C_2H_5, люцерна; 14,2—18,7, 6,4—10,5; C_3H_7, *изо*-C_3H_7, помидоры (П), 121, бактериальный рак (БР), 0,75; O; C_2H_5, C_4H_9, П, 116, БР, 0,75, 0. И. Мильштейн

68570. **Первичное изучение фунгицидной активности трифенилацетата олова. Пикко** (Prove preliminari di attivita anticrittogamica del trifenilacetato di stagno. Picco D.), Notiz. malatt. piante, 1957, № 42, 33—42 (итал.; рез. англ.)

Трифенилацетат олова (I) серьезно повреждает растения томатов и слабее действует на сельдерей. По своей фунгицидной активности в борьбе с *Septoria apii-graveolentis* I эффективнее бордосской смеси (1 : 1 : 100), а в борьбе с *Ceroscpora beticola* на сахарной свекле не уступает хлорокиси Cu и смешанной хлорокиси Cu и Ca. По резюме автора

68571. **Действие фунгицидов, не содержащих медь, на яблоки. Карлоне** (Effetti collaterali di un fungicida acuprico sul melo. Carlone Raffaele), Frutticoltura, 1958, 20, № 1, 43—52 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Яблоки сорта Delicious и Colden Delicious, обработанные препаратами каптана 3 раза в течение августа и сентября, обладают более глубокой красной окраской, их кожица тоньше, чем у яблок в контроле. Созревание плодов происходит на 20—30 дней раньше. И. Мильштейн

68572. **Опыты со смесями общего назначения для опрыскивания плодовых деревьев в 1954 г. Тьюнис, Садс, Гарман** («General-purpose» fruit spray mix tests- 1954. Tunis William, Sudds Richard, Garman Phillip. Progr. Rept Storrs Agric. Experim., Stat., 1955, № 9, 4 pp.) (англ.)

Изучены комбинированные опрыскивания (в конц-ии 1,2%) яблонь и слив смесями, содержащими

(в %): 1) 25%-ный смачивающийся порошок (СП) малатиона (I) 20, 50%-ный СП метоксихлора (II) 30, 50%-ный СП каптана (III) 30, тальк 20; 2) I 30, II 35, II 35; 3) I 20, II 30, 50%-ный СП тирама 30, континентальная глина 15, соевая мука 2,5, дрезинат XX 2,5. Наилучшие результаты дает смесь 1 при 8-кратном опрыскивании. Введение в смесь 3 растекателей отрицательно сказывается на удерживании препаратов на плодах и листьях. Смесь 1 получила официальное название «NYNE General-Purpose Mix».
Ю. Фадеев

68573. **Новые фунгициды и действие их на медоносных пчел. Шоу, Бурн, Мильорини** (Newer fungicides and their effects on honey bees. Shaw F. R., Bourne A. I., Migliorini Roger), Amer. Bee J., 1957, 97, № 11, 437—438 (англ.)

Для определения токсич. действия различных фунгицидов на пчел последние или непосредственно опрыскивали или помещали на остатки после опрыскивания этими фунгицидами на 12 мин. Изучены глиодин (0,25%), каптан (0,24%), фербам (0,18%) и фенилмеркурлактат (0,25%). Только глиодин при опрыскивании пчел проявил токсич. действие в конц-иях и дозах, превышающих обычно применяемые для практич. целей соответственно в 4 и 8 раз.
Ю. Фадеев

68574. **Оидиум (настоящая мучнистая роса) винограда. Тейлор** (Oidium (powdery mildew) of the grape. Taylor R. H.), J. Agric., 1957, 55, № 7, 465—467, 469—472 (англ.)

В опыте 1954—1955 гг. 3-кратная обработка виноградной лозы (ВЛ) (сорт Мускат коричневый) бордосской жидкостью (15 : 15 : 100) (I) снижала поражение ВЛ оидиумом (О) по сравнению с контролем в 3,3 раза. Каптан (II) 0,48%, цирам (0,18%), цинеб (III) (0,3%) не эффективны в борьбе с О. В опыте 1955—1956 гг. 5-кратная обработка ВЛ (сорт токай) молотой S (IV), колл. S (V) + лаурилсульфатом 0,48% + 0,015%, V (0,48%) против О показала высокий эффект, несколько снижающийся от IV к V. Мильдекс (динитрокаприлфенилкротонат) оказался менее эффективным. На сорте Мускат коричневый при 6-кратной обработке ВЛ фунгицидами против О лучшей по эффективности была I (15 : 15 : 100), далее следуют I (7,5 : 7,5 : 100), колл. Cu (VI) (0,48%), III + хлорокись Cu (VII) (0,12 + 0,24%), II (0,48%), III (0,3%). VI, III + VII, II практически не эффективны в борьбе с О.
Н. Голышин

68575. **Результаты отечественных исследований эффективности разных видов гербицидов и зарубежный опыт химической борьбы с сорняками. Королев Л. И.**, В сб.: Материалы Объедин. научн. сессии по хлопководству. Т. 2. Ташкент, Госиздат УзССР, 1958, 350—361

68576. **Борьба с сорняками на рисовых плантациях. Шато** (Le désherbage en riziculture Chateau R.), J. agric. trop. et bot. appliq., 1957, 4, № 11, 490—526 (франц.)

Обзор.
Ю. Б.

68577. **Фитотоксичность и фунгицидная активность хлорпроизводных бензола в зависимости от их строения. Штёта, Томан** (Fytotoxicita a fungicidita chlórsubstituovaných derivatov benzénu vo vztahu k ich konštitúcii. Štota Zdeněk, Toman Miroslav), Biológia, 1957, 12, № 9, 683—692 (словацк.; рез. русск., нем.)

Изучены гербицидная (на проростках пшеницы) и фунгицидная (на пшенице, инфицированной *Tilletia foetida* (Wallr.) Liro), активности хлорпроизводных бензола (ХБ), наиболее фитотоксичны ХБ, у которых $\geqslant 2$ атомов Cl находятся рядом, фитотоксичность 1,2,3-$C_6H_3Cl_3$ и 1,2,4,5-$C_6H_2Cl_4$ граничит с гербицидностью. Самую сильную активность по отношению к *T. foetida* показал C_6Cl_6, C_6HCl_5 в 10 раз слабее, остальные ХБ обладают еще более слабой фунгицидной активностью.
И. Мильштейн

68578. **Влияние сроков (сезона) обработки на эффективность окольцевания и химического метода уничтожения дуба и ликвидамбара. Шипман** (Effect of season of treatment on girdling and chemical control of oak and sweetgum. Shipman R. D.), J. Forestry, 1958, 56, № 1, 33—35 (англ.)

Деревья дуба (*Quercus phellos* L. и *Q. stellata* Wangenh.) и ликвидамбара (*Liquidambar styraciflua* L.) окольцовывали топором, у части деревьев в кольцо вносили 2,4,5-T (0,8%). Обработку проводили весной, летом (период роста); осенью и зимой (период покоя). Ликвидамбар труднее поддается уничтожению, чем дуб. Гербицид дает более полное уничтожение, чем кольцевание. В период роста эффект обработки выше, чем в период покоя.
Л. Стонов

68579. **Опыты с препаратами феноксимасляных кислот. Микла** (Experimental work with phenoxybutyrics. Meeklah F. A.), Proc. 10th N. Z. Weed Control Conf., Napier, 1957, Wellington, 1957, 92—98 (англ.)

Na-соль 2-метил-4-хлорфеноксимасляной к-ты (I — к-та) повышает урожай гороха на 20%, однако дозы $> 1{,}12$ *кг/га* вызывали некоторую порчу гороха, делая его непригодным для консервирования. Несколько более эффективен против сорняков гороха бутиловый эфир I. Na-соль 2,4-дихлорфеноксимасляной к-ты (II — к-та) (1,12—2,24 *кг/га*) хорошо поражает сорняки, не вредя люцерне. Na-соли I и II (1,12 *кг/га*) эффективно уничтожают бодяк полевой. Бутиловый и этиловый эфиры II (1,12 *кг/га*) хорошо поражают щавель. Na-соль I (2,24 *кг/га*) может быть безопасно использована на смешанном травостое (с бобовыми) пастбищ. Только осенняя обработка Na-солью I вызывала снижение урожая сена на 6%. Na-соль II более эффективна против сорняков и менее токсична для белого клевера, чем Na-соль I.
Л. Стонов

68580. **Успехи в химической борьбе с сорняками в Новой Зеландии. Фетерстон** (The progress of chemical weed control in Hawke's Bay. Featherstone C. I.), Proc. 10th N. Z. Weed Control Conf., Napier, 1957, Wellington, 1957, 7—12 (англ.)

Обзор. Борьба с сорняками пастбищ, гороха, люцерны. Для борьбы с водн. растительностью дренажных каналов применяют высокоэффективную смесь аминотриазола и монурона.
Л. Стонов

68581. **Некоторые сравнения проблем химической борьбы с сорняками на Британских островах и в Новой Зеландии. Линч** (Some comparisons of weed control problems in the British Isles and New Zealand. Lynch P. B.), Proc. 10th N. Z. Weed Control Conf., Napier, 1957. Wellington, 1957, 48—54 (англ.)

Обзор. Применение H_2SO_4, KCNO, 2M-4X, 2-метил-4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксимасляной к-ты, минер. масел, C_6Cl_5ONa для борьбы с сорняками капусты, гороха, злаков с подсевом гороха, фуражных культур.
Л. Стонов

68582. **Борьба с сорняками люцерны. Фицджеральд** (Weed control in lucerne. Fitzgerald J. N.) Proc. 10th N. Z. Weed Control Conf., Napier, 1957, Wellington, 1957, 86—91 (англ.)

Засоряющие люцерну многолетние травы уничтожают далапоном (4,48—5,60 *кг/га*), который при внесении ранней весной почти не вредит люцерне. Широколиственные однолетники и многолетники на всходах люцерны уничтожают Na-солью 2,4-дихлорфеноксимасляной к-ты (I), которая действует на люцерну менее резко, чем 2-метил-4-хлорфеноксимасля-

ная к-та. I эффективна только против молодых сорняков, поэтому ею следует обрабатывать почву как можно раньше. Монурон и фенурон (3,36—4,48 *кг/га*) в условиях Новой Зеландии хорошо подавляют многолетние сорняки в ранние зимние месяцы. Л. Стонов

68583. **Борьба с сорняками овощных культур. Мак-Каллум** (Weed control in horticultural crops. McCallum D. W.), Proc. 10th N. Z. Weed Control Conf., Napier, 1957. Wellington, 1957, 59—61 (англ.)

Монурон (I), CCl_3COONa (II) и хлорИФК (III) применяются на посадках спаржи, красной свеклы, савойской капусты, моркови, лука (продовольственный и семенной), чеснока, обычно засоренных марью белой, щирицей, звездчаткой, мятликом, вероникой и гречихой птичьей. На спарже рекомендуют I в дозе 1,12 *кг/га* до появления всходов (побеги) и 1,12 *кг/га* — после сбора урожая; на красной свекле применяют I (2,24 *кг/га*) до появления всходов. III в дозах 4,48 и 8,96 *кг/га* значительно снижал прорастание. На капусте савойской I, даже в дозе 0,56 *кг/га*, предотвращает появление ее всходов. II (22,4 *кг/га*) хорошо уничтожает сорняки, не вредя капусте. На моркови довсходовое опрыскивание III в дозе 4,48 *кг/га* следует сопровождать применением керосина для поражения устойчивых к III мари белой и щирицы. I и III используют до и после появления всходов лука, но I значительно снижает урожай луковиц. Рекомендуется обработку III (4,48 *кг/га* сопровождать опрыскиванием серной к-той для поражения мари и щирицы. На культуре лука на семена следует применять I в дозе 2,24 *кг/га* (до появления всходов) и в дозе 1,12 *кг/га* при появлении цветковых головок. III адэкватно поражает сорняки, но цветковые стрелки угнетены и не дают цветков. I и III снижают урожай чеснока. Л. Стонов

68584. **Борьба с сорняками гороха. Томпсон** (Weed control in peas. Thompson F. B.), Proc. 10th N. Z. Weed Control Conf., Napier, 1957. Wellington, 1957, 68—73 (англ.)

Диносеб в дозах 0,84—1,49 *кг/га* эффективнее поражал сорняки, ускорял созревание и повышал урожаи гороха по сравнению с Na-солями 2-метил-4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксимасляных к-т. Л. Стонов

68585. **Борьба с сорняками некоторых овощных культур. Форман** (Weed control in certain horticultural crops. Foreman M. S.), Proc. 10th N. Z. Weed Control Conf., Napier, 1957, Wellington, 1957, 62—67 (англ.)

В борьбе с сорняками спаржи применяют препараты 2,4-Д и 2М-4Х. Однако ввиду некоторой опасности этих гербицидов для спаржи, лучше вносить их после уборки культуры. Монурон (1,12—2,24 *кг/га*) при внесении в почву до появления всходов вызывает гибель проростков спаржи. Довсходовое применение аминовой соли диносеба (3,36 *кг/га*) на фасоли, вызывало уничтожение сорняков на 5—6 недель. Фенурон (2,8—5,6 *кг/га*) вызывал гибель моркови при довсходовом внесении. Наиболее эффективен хлорИФК (4,48—8,96 *кг/га*). Октон из-за малого периода токсичности в почве не вредит развивающимся позже сорнякам. Монурон и хлорИФК вызывают ухудшение вкуса, огрубение кожуры и обесцвечивание мякоти моркови. Л. Стонов

68586. **Химическая борьба с сорняками в лесном хозяйстве. Риль** (Chemische Unkrautbekämpfung in der Forstwirtschaft. Riehl G.), Forstarchiv, 1958, 29, № 2, 32—36 (нем.)

В лесных питомниках для борьбы с *Senecio* sp., *Sonchus* sp., *Spergula arvensis, Matricaria* sp., *Myosotis arvensis, Stellaria media, Polygonum* sp., *Convolvulus* sp., *Viola tricolor, Ranunculus repens, Chenopodium album, Poa annua* и другими сорняками применяют небурон (4—6 *кг/га*); симазин (1—2 *кг/га*), хлорИФК (4—6 *кг/га*). Для борьбы с сорняками между взрослыми деревьями используют далапон (10—30 *кг/га*); аминотриазол (5—10 *кг/га*); CCl_3COONa (100—200 *кг/га*); монурон (15—25 *кг/га*); 2,4,5-Т (1—3 *кг/га*). Л. Стонов

68587. **Стерилизаторы почвы. Хей** (Soil sterilants. Hay James R.), Agric. Inst. Rev., 1958, **13**, № 1, 20—22, 24, 60 (англ.)

Обзор. Применение для стерилизации почвы $NaClO_3$ (500—3000 *кг/га*), боратов (4,6—6,8 *т/га*), монурона (22,4—112 *кг/га*), эрбона и симазина. Библ. 19 назв. Л. Стонов

68588. **Испытание новых препаратов по предуборочному удалению листьев хлопчатника. Королев Л. И., Войтехова В. А., Стонов Л. Д.** В сб.: Материалы Межресп. совещания по координации научно-исслед. работ по хлопководству, 1957 г., Ташкент, АН УзССР, 1957, 215—218

Приводятся результаты испытаний более 100 новых препаратов для дефолиации хлопчатника. Испытаны следующие группы соединений: производные уксусной, монохлор-(I), трихлор,-родануксусной, дитиофосфорной, фталевой, бензойной, тиобензойной и тиокарбаминовой к-т, производные мочевины, тиомочевины, триазола, аминотриазола, пиразола, гидразина, а также аналоги эндоталя, бензальазин, тиосемикарбазид, сульфиновые к-ты и сульфоксиды. Ниже перечисляются наиболее активные соединения, их конц-ия в препарате в % и опадение листьев в % через 18 дней после обработки: *о*-хлорфениловый эфир I, 2, 75; *п*-нитрофениловый эфир I, 1, 51; *о*-толуидид I, 2, 80; «аэрофлот» бутиловый калиевый 1, 72; циклич. гидразид экзо-*цис*-3,6-эндоксогексагидрофталевой к-ты, 1, 72; роданистая соль гидразина, 1, 66. В. Лившиц

68589. **Ускорение естественной подсушки кукурузы с помощью предуборочных опрыскиваний. Крейн** (The use of pre-harvest sprays as an aid in field drying corn. Crane Paul L.), Agron. J., 1958, 50, № 1, 35—36 (англ.)

Обработка кукурузы (гибриды 680А, 620С и AES805) в период созревания эндоталем не вызывает значительного ускорения подсушки початков. Початки, отделенные от стебля, после обработки высыхали значительно скорее и полнее, что, по мнению автора, указывает на наличие притока влаги в початок из стебля. В. Лившиц

68590. **Химическое прореживание цветов у яблонь. Боуман** (Chemical thinning improves offyear apple cropping. Bowman T. F.), Agric. Gaz. N. S. Wales, 1957, 68, № 12, 644—645 (англ.)

Рекомендовано применение α-нафтилуксусной к-ты (5—20 *мг/л*) для хим. прореживания цветов у различных сортов яблонь. Л. Стонов

68591. **Влияние 1,2,3,4-тетрагидронафтил-6-уксусной кислоты и ее амида на рост тканей топинамбура, культивируемых in vitro. Сусплугас, Лалори, Прива** (Action de l'acide tétrahydro-1,2,3,4-naphtyl-6-acétique et de son amide correspondant sur la croissance des tissus de Topinambour cultivés in vitro. Susplugas J., Lalaurie M., Privat G.), Trav. Soc. pharmac. Montpellier, 1957, **17**, № 2, 92—96 (франц.)

1,2,3,4-тетрагидронафтил-6-уксусная к-та (I) и ее амид (II) при испытании на культуре тканей топинамбура показали способность к стимуляции клеточного деления. Однако I и II в 100—1000 раз менее активны, чем α-нафтилуксусная к-та (III). Установлен также синергизм между I и III и II и III. К. Бокарев

68592. **Гиббереллины — новые регуляторы роста растений. Мейер** (The gibberellins: new plant

growth substances. Mayer A. M.), Sci. News, 1958, № 47, 7—12 (англ.)

Обзор. Л. Стонов

68593. **Гиббереллины. Новые факторы роста цветковых растений. Шуар** (Les gibbérellines. Nouveaux facteurs de croissance des plantes à fleurs. Chouard Pierre), Rev. hortic., 1958, **130**, № 2222, 1793—1803 (франц.)

Описано действие гибберелловой к-ты (I) на процессы жизнедеятельности растений. Нанесение 50 γ I на растение клещевины после распускания семядолей вызывало усиление роста в длину стеблей и черешков и роста листовых пластинок. Обработанные растения зацветали позже необработанных растений. Карликовые формы гороха, кукурузы и других растений после обработки I росли в высоту подобно нормальным. Розеточные растения под влиянием I начинали энергично расти в высоту. Некоторые розеточные растения (резеда) нечувствительны к действию I. Наряду с действием I на рост изучено влияние I на процессы развития растений. Нанесение 100—200 γ I в точку роста *Oenothera biennis* и *Digitalis purpurea*, не прошедших стадию яровизации, вызвало зацветание и плодоношение этих растений. Длиннодневное растение *Polemonium coeruleum* после обработки I зацветало на коротком дне. I вызывало ускорение роста и увеличение веса плодов томатов. Приведены соображения автора о возможном механизме действия I, о соотношениях I с ауксинами и фитогормонами и возможном практич. применении I. А. Верещагин

68594. **Возможные области применения гиббереллинов. Эйтаун, Хей** (Gibberellins can help you — and this is how. Aytoun R. S. C., Hey G. L.), Grower, 1958, 49, № 7, 416—419, 421 (англ.)

При воздействии гибберелловой к-ты (I) установлено: а) увеличение сырого и сухого веса растений; б) изменение времени цветения и плодообразования; в) выведение из состояния покоя; г) быстрое укоренение при пересадке растений. 4 еженедельные обработки капусты броколи (100 γ I на 1 растение в течение 1 недели), имеющей стебель диам. 0,5—1 *см*, вызывают утолщение растений и образование кочанов на 8—15 дней раньше, чем у необработанного контроля. Те же результаты получены при обработке саженцев в фазе 5—6 листьев 0,001%-ным р-ром I. Семена гороха, бобов, сахарной свеклы, салата-латука после обработки I прорастают и проходят фазы развития быстрее. Обработка семян и растений не снижает их устойчивости к болезням. В конц-ии 5—10 *мг/л* I успешно используют при пересадках. Молодые растения лучше отзываются на малые дозы I, и действие ее более длительно. Рекомендуется I вносить вместе с подкормками минер. удобрениями. Л. Стонов

68595 П. **Производство гексахлорциклогексана. Пьянфетти, Ситон, Вильямс** (Hexachlorocyclohexane product. Pianfetti John A., Seaton Max Y., Williams Dwight) [Food Machinery and Chemical Corp.]. Пат. США 2759982, 21.08.56

ГХЦГ получают аддитивным хлорированием C_6H_6 при освещении ртутно-кварцевыми лампами, отгонкой непрореагировавшего C_6H_6, нагреванием ГХЦГ до т-ры выше 130° и быстрым охлаждением расплавленного ГХЦГ, который застывает при соприкосновении с холодной поверхностью. Вместо избытка C_6H_6 можно применять какой-либо инертный р-ритель, напр., CCl_4, который будет удерживать готовый ГХЦГ в р-ре. Напр., в аппарат, снабженный рубашкой, мешалкой и ртутно-кварцевыми лампами, помещают C_6H_6, затем при размешивании и т-ре 50° вводят Cl. После насыщения р-ра т-ру поднимают до 80° и прекращают подачу Cl, когда отношение Cl : C_6H_6 составит 2 : 1. Т-ру поднимают до 130° и испаряют C_6H_6, конец этой стадии ведут под уменьшенным давлением. Приведена схема процесса. Л. Вольфсон

68596 П. **Разделение изомеров гексахлорциклогексана. Кимбалл** (Hexachlorocyclohexane isomer separation. Kimball Richard H.) [Hooker Electrochemical Co.]. Пат. США 2767224, 16.10.56

Процесс выделения γ- и α-изомеров ГХЦГ, состоящий в постепенном обогащении фракций, содержащих γ- и α-изомеры, соответствующими изомерами с помощью перекрестной перекристаллизации каждой фракции из маточного р-ра, полученного при перекристаллизации другой фракции. Пример. 7627 *кг* (7835 *л*) р-ра ГХЦГ в C_6H_6, полученного р-цией C_6H_6 с Cl_2 и содержащего 1036,5 *кг* α-, 204,3 *кг*, γ-, 113,5 *кг* δ- и 171,2 *кг* β- и ε-изомеров, выпаривают в вакууме до содержания в жидкой части полученной суспензии 62% твердого в-ва при 31°. Суспензию центрифугируют при 31° и твердое в-во (содержит 932 *кг* α- и 139,4 *кг* β- и ε-изомеров и не содержит γ- и δ-изомеров) промывают C_6H_6 и отбрасывают. После испарения из маточного р-ра всего C_6H_6 получают исходную смесь изомеров ГХЦГ, содержащую 104,4 *кг* α-, 204,3 *кг* γ-, 113,5 *кг* δ- и 31,8 *кг* β- и ε-изомеров, к которой прибавляют 946 *л* метанольного р-ра (МР), полученного в следующей стадии цикла и содержащего при 15° 21,8 *кг* α-, 58,6 *кг* γ-, 37,7 *кг* δ- и 13,6 *кг* β- и ε-изомеров. Из полученного р-ра отгоняют 480,7 *л* CH_3OH. Оставшийся р-р, содержащий 64% твердого в-ва, охлаждают до 10° и осадок отфильтровывают. Фильтрат (412,6 *л* р-ра, содержащего 27,7 *кг* α-, 25,9 *кг* γ-, 113,5 *кг* δ- и 31,8 *кг* β- и ε-изомеров) отбрасывают, а к отфильтрованному в-ву (содержит 98,5 *кг* α-, 237 *кг* γ-, 37,7 *кг* δ- и 13,6 *кг* β- и ε-изомеров) прибавляют 1514 *л* содержащего CH_3OH маточного р-ра (MI) из последующей стадии цикла, в котором имеется 40,7 *кг* α-, 126,2 *кг* γ-, 22,7 *кг* δ- и 8,2 *кг* β- и ε-изомеров и смесь нагревают до т-ры ~65° до полного растворения и затем при перемешивании охлаждают до 10°. При продолжающемся перемешивании из кристаллизатора (К) удаляют 1362,6 *л* суспензии (CI) (82,2 *кг* α-, 149,4 *кг* γ-, 52,2 *кг* δ- и 18,6 *кг* β- и ε-изомеров) со скоростью 7,2—10,8 *л/мин.* Влажные кристаллы (BKI), оставшиеся в К, содержат 57,2 *кг* α-, 213,8 *кг* γ-, 8,2 *кг* δ- и 3,2 *кг* β- и ε-изомеров. CI выдерживают при 15° и прозрачный MI декантируют с осадка (OI) (416,4 *л*, 60,4 *кг* α-, 90,8 *кг* γ-, 14,5 *кг* δ- и 5 *кг* β- и ε-изомеров). К осадку BKI в К прибавляют 1362,6 *кг* р-ра (Р), полученного из последующей стадии процесса (35 *кг* α-, 112,6 *кг* γ-, 5,9 *кг* δ- и 3,6 *кг* β- и ε-изомеров), и смесь нагревают при т-ре ~65° до полного растворения осадка. Р-р охлаждают при перемешивании до т-ры ~ 10° и удаляют 1362,6 *л* суспензии (CII) (62,2 *кг* α-, 101,7 *кг* γ-, 12,2 *кг* δ- и 5 *кг* β- и γ-изомеров). Влажные кристаллы (ВКП), оставшиеся в К, содержат 30 *кг* α-224,7 *кг* γ-, 1,8 *кг* δ- и 1,8 *кг* β- и γ-изомеров. CII прибавляют к OI и выдерживают при 30° и отстоявшийся MI декантируют с осадка (OII) (416,4 *л*, 81,7 *кг* α-, 66,3 *кг* γ-, 4,1 *кг* δ- и 1,8 *кг* β- и ε-изомеров). К ВКП в К прибавляют 492 *л* маточного р-ра из последующей стадии цикла (12,7 *кг* α-, 39,5 *кг* γ-, 2,3 *кг* δ- и 0,45 *кг* β- и ε-изомеров), 189,3 *л* маточного р-ра (MII) от одной из последующих стадий разделения (2,7 *кг* α- и 9,1 *кг* γ-изомера) и 681,3 *л* CH_3OH. Смесь нагревают при 65° до растворения в-ва и охлаждают до 10° при перемешивании. При продолжающемся перемешивании удаляют из К 189,3 *л* влажных кристаллов (ВКШ) (3,6 *кг* α-, 187,5 *кг* γ-изомеров). К суспензии (1608,5 *л* при 10°, 41,8 *кг* α-, 85,8 *кг* γ-, 4,1 *кг* δ- и 23 *кг* β- и ε-изомеров), оставшейся в К, прибавляют 416,4 *л* OII, смесь нагревают при т-ре ~ 30° и центрифугируют при этой т-ре. Осадок, состоящий из 75,8 *кг* α-изомера,

отбрасывают. Р (1854,6 *л* при 30°, 47,7 *кг* α-, 161,2 *кг* γ-, 8,2 *кг* δ- и 4,1 *кг* β- и ε-изомеров) возвращают в цикл. ВКШ растворяют в ~ 851,6 *л* CH_3OH при т-ре ~ 60°, прибавляют 4,5 *кг* активированного угля и р-р фильтруют горячим. Фильтрат наполовину упаривают, охлаждают до т-ры ~ 10° и осадок 178,4 *кг* > 99%-ного γ-изомера отфильтровывают. Фильтрат МП снова вводят в цикл. Для разделения можно применять и другие р-рители. К. Бокарев

68597 П. Способ извлечения гексахлорциклогексана из его бензольных растворов (Procédé d'extraction d'hexachlorocyclohexane de ses solutions benzéniques) [Manufactures de Produits Chimiques du Nord Etablissements Kuhlmann]. Франц. пат. 1128180, 3.01.57

Для получения ГХЦГ, обогащенного γ-изомером, 12%-ный р-р технич. ГХЦГ в C_6H_6 упаривают до уд. в. 1,140 при 85° или 1,140—1,160 при 85—95° (до $^1/_5$ первоначального объема). Полученный р-р, содержащий 60% ГХЦГ, охлаждают при перемешивании до 20° (15—20°) и осадок отделяют. При упаривании маточного р-ра со скоростью 130 *л/час* получают 23 *кг* ГХЦГ, содержащего 41% γ-изомера, за 1 час. К. Бокарев

68598 П. Выделение γ-изомера гексахлорциклогексана. Данзкер, Вуд (Separation of gamma benzene hexachloride. Danzker Leo, Wood Judson A.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2787645, 2.04.57

Выделение γ-изомера ГХЦГ (I) из технич. ГХЦГ (II) осуществляется обработкой расплавленного II, полученного хлорированием C_6H_6, CH_3OH (III), взятым в кол-ве 40—60% от требуемого. Смесь размешивают и охлаждают до т-ры ~20°. Добавляют остальное кол-во III (70—95% от веса расплавленного II), р-р, содержащий I, отделяют, концентрируют и выделяют почти чистый I. Напр. ~ 450 *кг* расплавленного при 130° II постепенно вводят в 204 *кг* III, имеющего т-ру ~20°, последняя к концу добавления II поднимается до 60°. Р-р размешивают, охлаждают за 2 часа до т-ры ~20°, добавляют еще 204 *кг* III, размешивают еще 2 часа и фильтруют на центрифуге, промывая остаток 33 *кг* III. Остаток высушивают, он состоит из α- и β-ГХЦГ и содержит лишь 1,5% I. Маточник и промывные р-ры концентрируют до получения смеси, имеющей $n^{25}D$ 1,3940, охлаждают и выдерживают при 25° в течение 6 час. Смесь снова центрифугируют и выделяют сухой линдан, содержащий 99% I. Из маточника получают концентрат, содержащий 32% I. Отогнанный III возвращают в цикл. Л. Вольфсон

68599 П. Испарение полихлорциклогексанов. Гирайтис, Хамфрис, Липер (Vaporization of polychlorocyclohexanes. Giraitis Albert P., Humphreys David D., Leeper Thomas A.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2757211, 31.07.56

Процесс плавления и испарения полихлорциклогексанов, в том числе и ГХЦГ, перед их дегидрохлорированием предусматривает первую стадию, заключающуюся в добавке к полихлорциклогексанам 5—70% 1,2,4-$Cl_3C_6H_3$ (I), что позволяет снизить т-ру плавления и испарения и уменьшает кол-во образующейся смолы. Смесь нагревают до т-ры кипения, чтобы обеспечить испарение ГХЦГ и I. В качестве катализаторов процесса дегидрохлорирования применяют металлич. Fe, $FeCl_3$, $AlCl_3$, активированный уголь и др. I подают в аппарат со скоростью 10 *г/мин*, т-ру поддерживают ~ 195°; т-ру в испарителе при 285°. ГХЦГ имел следующий состав (в вес. %): α-изомер 77,5, β-изомер 9,9; γ-изомер 7,0; ε-изомер 1,0; гептахлор 2,6; тетрахлорциклогексан 0,3. Состав циркулирующей в испарителе жидкости: 90% ГХЦГ и 10% I, а паров 66,7% ГХЦГ и 33,3% I. Пар из испарителя пропускают через перегреватель, где его т-ра поднималась до 350°, а затем в реактор, где протекает процесс дегидрохлорирования ГХЦГ до I. Образующийся I конденсируют при 90°. Полученный продукт имеет следующие составы (в вес. %): I 79; 1,2,3-трихлорбензола 9; пентахлорциклогексана 3; дихлор- и тетрахлорбензолов 9. Приведена схема процесса. Л. Вольфсон

68600 П. Получение O,O-диалкилтриэфиров тиофосфорной кислоты, содержащих сульфоксидные группы. Лоренц, Шрадер (Verfahren zur Herstellung von sulfoxydgruppenhaltigen O,O-Dialkylthiol-phosphorsäuretriestern. Lorenz Walter, Schrader Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1009621, 14.11.57

Указанные в-ва получают окислением HNO_3 легко доступных O,O-диалкилтриэфиров дитиофосфорной к-ты, эфирный остаток которых, связанный с S-атомом, содержит тиоэфирную группу. При этом последняя превращается в сульфоксидную, S-атом, связанный двойной связью с P-атомом, заменяется на O-атом и молекула эфира далее не разрушается. Р-ция экзотермична и начинается при комнатной или немного повышенной т-ре. 55 *г* $C_2H_5SCH_2CH_2SPS(OC_2H_5)_2$ прибавляют по каплям при охлаждении до 25—30° в течение 45—60 мин. к 193 *г* HNO_3 (уд. в. 1,4), перемешивают еще 2 часа, окислы N удаляют в вакууме, верхний слой масла отделяют, разбавляют 150 *мл* $CHCl_3$, промывают 50 *мл* воды и при охлаждении — насыщ. р-ром K_2CO_3 (для нейтр-ции), сушат K_2CO_3 и после удаления р-рителя получают 47 *г* (81%) водорастворимого нейтр. масла $C_2H_5SOCH_2CH_2SPO(OC_2H_5)_2$. Аналогично из 25 *г* $C_2H_5SCH_2CH(CH_3)SPS(OC_2H_5)_2$ и 96 *г* HNO_3 (уд. в. 1,4) получают 21 *г* (73%) $C_2H_5SOCH_2 \cdot CH(CH_3)SPO(OC_2H_5)_2$. Получаемые в-ва применяют как средства защиты растений. В. Оноприенко

68601 П. Способ получения эфиров тионфосфорной кислоты. Шрадер, Дёркен (Verfahren zur Herstellung von Thionophosphorsäureestern. Schrader Gerhard, Dörken August) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1006854, 26.09.57

Соединения общей ф-лы $R'CH(COOR)OP(S)(OR)_2$, где R и R′ — алкил или арил, получают р-цией диалкилхлортиофосфатов с эфирами α-оксикислот в присутствии связывающих к-ту агентов (третичные основания, алкоголяты, K_2CO_3 и т. д.) в р-рителе (метилэтилкетон, ацетонитрил, C_6H_6 или толуол). К 54 *г* этилового эфира миндальной к-ты в 25 *мл* C_5H_5N при 40° прибавляют 57 *г* $(C_2H_5O)_2PSCl$ (I) и нагревают 2 часа при 60°, затем реакционную массу выливают в смесь 300 *мл* воды и 30 *мл* конц. HCl-к-ты. После обычной обработки получают 70 *г* O,O-диэтил-O-(α-карбэтоксибензил)-тионофосфата (II) в виде неперегоняющегося масла. 24 *г* $CH_3CH(OH)COOC_2H_5$ прибавляют при 20° к р-ру $NaOC_2H_5$ (полученному из 4,6 *г* Na в 200 *мл* C_2H_5OH) и в полученный р-р при 40° вносят 39 *г* I. После выдержки в течение 0,5 часа и обычной обработки получают 35 *г* O,O-диэтил-O-(α-карбэтоксиэтил)-тиофосфата (III), т. кип. 69°/0,01 *мм*. Полученные в-ва обладают высокой контактной инсектицидной активностью и малотоксичны для теплокровных: II и III убивают паутинного клещика в конц-ии соответственно 0,01—0,05%, токсичность III для крыс per os равняется 1 *г/кг*. А. Грапов

68602 П. Пестициды. Шерер, Штелер, Френш, Штаудерман, Финкенбринк (Schädlingsbekämpfungsmittel. Scherer Otto, Stähler Gerhard, Frensch Heinz, Staudermann Wilhelm, Finkenbrink Walter) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1011218, 5.12.57

В-ва общей ф-лы $(R^1O)(R^2O)P(=S)YR^3X$ (I), где R^1, R^2 и R^3 — алкилы, содержащие 1—4 атома C, Y — O или S, X — трихлорметил, дихлорвинил или трихлорвинил, обладают высокой инсектицидной активностью

при сравнительно малой токсичности для теплокровных (100—200 *мг/кг* для белых крыс). I получают обычным образом взаимодействием диалкилхлортиофосфатов с хлорированными насыщ. или ненасыщ. спиртами или при р-ции галоидалкилов или алкенилов с NH_4-солями или солями щел. и щел.-зем. металлов диалкилдитиофосфорных к-т. Препараты (П) применяют в виде эмульсий, суспензий, р-ров, дустов; к ним могут быть добавлены известные инсектициды и (или) фунгициды. Напр., предложен смачивающийся порошок, содержащий (в %): О,О-диэтил-О-(3,3-дихлораллил)-тиофосфат 15, колл. кремневая к-та 20, сульфитный щелок 15, Na-соль олеиновокислого метилтаурида 1, мел. 54. Для борьбы с паутинным клещиком (ПК) на бобах испытаны О,О-диэтил-О-(5,5,5-трихлорамил)-тиофосфат (II), О,О-диэтил-О-(5,5-дихлорпентен-4-ил)-тиофосфат (III), а также ранее описанный хлорэтиловый эфир диэтилдитиофосфорной к-ты (IV) (Пат. США, 2611728). Указаны П, смертность личинок ПК через 3 дня соответственно при конц-ии препарата 0,04 и 0,06%, смертность нимф ПК через 10 дней при тех же конц-иях: II, 75 и 84, 76 и 95; III 73 и 93, 71 и 94; IV, 39 и 71, 43 и 74. III в конц-ии 0,0001% уничтожает полностью личинок *Musca domestica* в течение 1—2 дней, П, состоящий из 60% II и 40% алкилфенилового эфира полиэтиленгликоля (V), в конц-ии 0,025% убивает гусениц *Euproctis chrysorrhoea*. При подсадке в чашки Петри, обработанные 1 *мл* 0,02%-ного ацетонового р-ра О,О-диэтил-S-(3,3-дихлораллил)-дитиофосфата, взрослых особей *M. domestica* паралич насекомых наступает через 10—30 мин. 60%-ный П О,О-диэтил-S-(5,5,5-трихлорамил)-дитиофосфата с добавкой 40% V активен, кроме насекомых, также к ПК (*Tetranychiden*). Аналогичные П на основе О,О-диэтил-S-(2,3,3-трихлораллил)-ди- и О,О-диэтил-О-(2,3,3-трихлораллил)-тиофосфата активны по отношению к сосущим насекомым; 0,05%-ные эмульсии этих П убивают полностью листовую тлю. И. Мильштейн

68603 П. Препарат для стерилизации помещений и поверхностей. Бергер, Фрис (Raum- und Flächenentkeimungsmittel. Berger Erich, Fries Friedrich August) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 1008877, 7.11.57

Замещенные в 2-, 4-, 5- и 6-положениях насыщ. и не насыщ. углеводородными остатками 1,3-диоксаны (I) обладают сильным бактерицидным действием и могут применяться для дезинфекции и стерилизации помещений и поверхностей; в применяемой конц-ии в-ва безвредны для человека. I получают взаимодействием многоатомных спиртов с альдегидами. При обработке помещения, зараженного бактериями *Coli*, аэрозолями I в разведении 1 : 20 млн., 1 : 40 млн. и 1 : 80 млн., получены следующие результаты (даны I и гибель бактерий в % при разведении 1 : 20 млн., 1 : 40 млн. и 1 : 80 млн.): 4-пропил-5-этилдиоксан-1,3, 98,3, 87, 37,3; 2-пропил-4-метилдиоксан-1,3, 92,3, 71,9, 30,6; 2-аллил-4-метилдиоксан-1,3, 88,3, 86,6, 74,1. И. Мильштейн

68604 П. 1-Амино-1-галоид-2,3-дицианэтилены и их получение. Литл (1-amine-1-halo-2,2-dicyanoethylenes and preparation of same. Little Ernest L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2773892, 11.12.56

Соединения общей ф-лы $NH_2CX{=}C(CN)_2$ (I), где X — галоид, получают р-цией 2 молей галоидоводородов с 1 молем соли щел. металла цианоформа $MC(CN)_3$, где M — щел. металл. Галоидоводород можно либо непосредственно пропускать в р-р $MC(CN)_3$ в безводн. органич. р-рителе, либо генерировать при пропускании крепкого водн. р-ра галогенида щел. металла через ионит. Напр., сухой HBr (газ) в течение 10 мин. пропускают в р-р 6,4 ч. $KC(CN)_3$ в 200 ч. ацетона. Осадок KBr отфильтровывают, фильтрат выливают в 1095 ч. *н*-гептана и выделяют 1 ч. I (X = Br) в виде белого твердого в-ва. I сублимируется при т-ре $> 100°$, но не плавится при т-ре $< 300°$. Аналогично с 64%-ным выходом получают I (X = Cl). I эффективны в качестве инсектицидов фунгицидов и кросс-агентов полимеров окисей алкенов. Так, I (X = Br) в конц-ии 2% вызвал соответственно 100-, 90-, 98-, 45- и 30%-ную смертность рыжих тараканов, бобовой тли, паутинного клеща, комнатных мух и совки *Prodenia eridania*. В. Лившиц

68605 П. Способ борьбы с амбарным долгоносиком и другими вредителями зерна (Verfahren zur Bekämpfung von Kornkäfern und anderen Getreideschädlingen) [Dr. Kurt Seidel]. Пат. ФРГ 956365, 17.01.57

Способ борьбы с амбарным долгоносиком и другими вредителями зерна состоит в том, что в хранилище помещают контейнеры с отверстиями для попадания насекомых, наполненные приманкой. В качестве приманки применяют зерно и другие корма, пропитанные сложными и простыми эфирами, спиртами, органич. к-тами, аминами (особенно эффективны как приманки глицерин и масляная к-та). Можно применять также пропитку экстрактами из проросшего зерна и р-ры декстрина и прибавлять инсектициды. Контейнеры с проникшими в них вредителями, привлеченными запахом приманки, собирают и уничтожают. К. Бокарев

68606 П. Способ приготовления сухих средств защиты от потрав насаждений дикими животными и от повреждения коры. Ассер, Шульце (Verfahren zur Herstellung von trocknenden Wildverbiss- und Schälschutzmitteln. Asser Gerd, Schultze Johannes). Пат. ФРГ 964453, 23.05.57

Для защиты растительности от поедания животными применяют препараты, приготовленные смешением нейтрализованных кислых смол и (или) кислых дегтей, получаемых при очистке ароматич. углеводородов, смол и минер. масел с помощью конц. H_2SO_4, с минер. маслом и (или) буроугольным, каменноугольным или сланцевым маслами, эмульгированием смеси при помощи смоляного мыла и смешением эмульсии с твердым носителем (стеклянный порошок, песок, каменная мука и особенно коротко нарезанная стеклянная вата). Препараты быстро высыхают и не токсичны для растений. 21,5 ч. кислой смолы или дегтя нейтрализуют 11 ч. $Ca(OH)_2$, суспендированной в 20 ч. воды, и смешивают с 20 ч. минер. масла и (или буроугольного, каменноугольного или сланцевого масел) и эмульгируют добавлением 5 ч. смоляного мыла. К эмульсии прибавляют 1 ч. коротко нарезанной стеклянной ваты. К. Бокарев

68607 П. Производство гексахлорбензола. Леджетт (Manufacture of hexachlorobenzene. Ligett Waldo B.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2773104, 4.12.56

Процесс получения C_6Cl_6 состоит в обработке ГХЦГ Cl_2 (взяты в соотношении 1 : 0,7—1) в присутствии катализатора (Sb, Fe, Al, As, Bi и Sn или соответствующие галоид- и оксигалоидпроизводные) при 200—350°. В качестве исходного продукта можно использовать ГХЦГ, из которого удален γ-ГХЦГ (I). Процесс одновременного получения I и C_6Cl_6 заключается в хлорировании C_6H_6, выделении значительной части I и обработке остатка Cl_2 в присутствии упомянутых выше катализаторов. Примеры: 1) в стеклянный реактор, снабженный мешалкой, помещают 100 ч. ГХЦГ, нагревают до 240° и в течение 12 час. пропускают 100 ч. Cl_2; после охлаждения получают C_6Cl_6 с выходом 60%, считая на исходный ГХЦГ; 2) в вертикальный цилиндрич. реактор помещают 300 ч.

ГХЦГ, в значительной степени освобожденного от **I**, и при 240° в присутствии 0,5 ч. $FeCl_3$ пропускают 228 ч. Cl_2 в течение 12 час.; после охлаждения получают почти чистый C_6Cl_6 с выходом 96%; 3) в тот же реактор помещают 500 ч. ГХЦГ, полученного аддитивным хлорированием C_6H_6, и при 227—270° в присутствии 1 ч. $FeCl_3$ пропускают 387 ч. Cl_2 в течение 5 час.; выход C_6Cl_6 96,5%; вместо $FeCl_3$ могут быть использованы и другие упомянутые выше катализаторы; 4) в стеклянный реактор помещают 1000 ч. C_6H_6 и при освещении флуоресцентной лампой дневного света пропускают при 50° 300 ч. Cl_2 в течение 30 мин., затем непрореагировавший C_6H_6 испаряют, а расплавленный остаток ГХЦГ охлаждают и 400 ч. его обрабатывают 100 ч. CH_3OH при размешивании и т-ре 25°; твердый остаток после фильтрования в кол-ве 300 ч. обрабатывают, как описано выше, и получают C_6Cl_6, фильтрат после экстракции CH_3OH упаривают при 90° и после перекристаллизации получают 20 ч. 99%-ного **I**.

Л. Вольфсон

68608 П. Трихлординитробензолы. Д и т м а р (Trichlorodinitrobenzenes. D i t t m a r H a r r y R.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2749372, 5.06.52

Одностадийный метод получения $Cl_3(NO_2)_2C_6H$ (в частности, 1,2,4-Cl_3-3,5-$(NO_2)_2C_6H$ (I) состоит во взаимодействии $Cl_3C_6H_3$ (в частности, 1,2,4-$Cl_3C_6H_3$) с нитрующим агентом — смесью H_2SO_4 и HNO_3, содержащей $\leqslant$ 4,2% воды и взятой в кол-ве 100—150% от стехиометрич. Р-цию проводят при 100—150° в течение времени, необходимого для появления в отработанной нитрующей смеси 6—7,5% воды, при соотношении H_2SO_4 : вода — 12 : 1—15,5 : 1. В реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником, термометрич. устройством, жидкостным питателем и системой внешнего обогрева и охлаждения загружают 385 ч. нитрующей смеси, содержащей 18% HNO_3, 73% H_2SO_4 и 9% SO_3, смесь нагревают до 35° и в реактор в течение 30 мин. при перемешивании добавляют 90,7 ч. 1,2,4-$Cl_3C_6H_3$. Т-ру во время р-ции поддерживают на уровне 100°. По окончании прибавления смесь греют 6,5 час. при 110°. К концу этого времени содержание воды в к-те 3%. Реакционную массу выливают в большой объем воды, причем в осадок выпадает **I** (90,5% от теории), т. пл. 82,3° (определена термографически). 1,2,4-$Cl_3C_6H_3$ нитруют при 109—112° в течение 6,5 час. смесью, состоящей из 18% HNO_3, 80% H_2SO_4 и 2% воды, взятой в полуторном избытке. Отработанная смесь содержит 5,9% воды. Соотношение H_2SO_4 : вода = = 14,8 : 1. Выход **I** 95,4%, т. заст. 97°, 1,2,3-$Cl_3C_6H_3$ нитруют в течение 7,5 час. Израсходованная к-та содержит 5,9% воды. Выход динитротрихлорбензола 96,8%. Полученные соединения применяют в качестве инсектицидов, фунгицидов и полупродуктов.

Л. Герман

68609 П. Способ получения пента- и гексахлорпроизводных 5-оксибицикло-[2,2,1]-гептена-2. Ф р е н ш, Г ё б е л ь (Verfahren zur Herstellung von Penta- und Hexachlorderivaten des 5-Oxybicyclo-[2,2,1]-heptens-(2). F r e n s c h H e i n z, G o e b e l H e l m u t) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1006418, 19.09.57

Пента- и гексахлорпроизводные 5-оксибицикло-[2,2,1]-гептена-2 получают конденсацией винилацетата (I) с пентахлорциклопентадиеном (II) или гексахлорциклопентадиеном (III) и гидролизом полученного 5-ацетоксисоединения. 54 *г* III с 20 *г* I нагревают 48 час. при 130—140° и получают 51 *г* 5-ацетокси-1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-[2,2,1]-гептена-2 (IV), т. кип. 118—123°/0,2—0,3 *мм*, т. пл. 42—43°. При нагревании смеси 10 час. при 120° в запаянной трубке получают 50 *г* IV, а в присутствии 20 *мл* CCl_4 и при 120—130° получают 40 *г* IV. 500 *г* IV в 1 *л* CH_3OH с 10 *мл* конц. HCl-к-ты кипятят 4 часа, р-ритель отгоняют, после перекристаллизации получают 370 *г* 5-окси-1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-[2,2,1]-гептена-2, т. пл. 153—154° (из петр. эф.). 47,6 *г* **II** с 25 *г* **I** кипятят 20 час., получают 5-ацетокси-1,2,3,4,7-пентахлорбицикло-[2,2,1]-гептен-2, т. кип. 130—135°/1—2 *мм*. Омыление производят аналогично предыдущему примеру. Полученные соединения обладают инсектицидной (против мух) и фунгицидной (против *Fusarium, Tilletia, Peronospora, Botrytis, Fusicladium, Cladosporium, Monilia*) активностью.

А. Гралов

68610 П. Способ получения N-арил-α,α′-дихлорсукцинимидов. В у л ф, К л о с с о н, Л и д ж е т т (Verfahren zur Herstellung von N-Aryl-α,α′-dichlorsuccinimiden. W o l f C a l v i n N e w t o n, C l o s s o n R e x D e W a y n e, L i g e t t W a l d o B u f o r d) [Ethyl Corp.]. Пат. ФРГ 1005966, 19.09.57

Фунгицидные соединения имеют общую ф-лу OCCHClCHClCONR, (I), где R — арил (фенил (**Ia**), нафтил, фенантрил, антразил, аценафтил, хризил, пиррил, хинолил, флуоренил, инденил, карбазил, нафтацил, феноксазил, фенотиазил, ксантил, феназил, акридил). R в качестве заместителя может иметь углеводород, галоид, а также радикалы, содержащие N, O и S; R может быть также алкилом, циклоалкилом, алкенилом, алкарилом (CH_3, C_2H_5, C_3H_7, *изо*-C_3H_7, C_6H_{13}, $C_{12}H_{25}$, циклогексил, фитил, алкил, бутенил, циклогексенил, бензил). I получают взаимодействием ангидрида α,α′-дихлорянтарной к-ты с N-ариламином с дальнейшей циклизацией при обработке галоидангидридами неорганич. к-т, напр., $SOCl_2$, SO_2Cl_2, PCl_3, PCl_5 или $POCl_3$. 40 ч. N-фениламида α,α′-дихлорянтарной к-ты обрабатывают 159 ч. $SOCl_2$, перемешивают 15 мин. при 25°, кипятят 2 часа, избыток $SOCl_2$ разлагают смесью льда с водой, выделившееся в-во промывают 10%-ным р-ром $NaHCO_3$ и получают смесь стереоизомеров **Ia**, выход 99%, т. пл. 169—180°. При перекристаллизации из спирта получают *dl*-модификацию **Ia**, т. пл. 195,5—200°. Аналогично получены I (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °C): *п*-хлорфенил, 90, 200—203; 2,5-дихлорфенил, 92, 200—203,5; *п*-толил, 80,5, 194—195; *п*-дифенил, 90, 231—233; *п*-нитрофенил, 78, 208—210.

И. Мильштейн

68611 П. Средство против вредителей. Ш т и к д о р н (Schädlingsbekämpfungsmittel. S t i c k d o r n K u r t). Пат. ГДР 13222, 22.05.57

В качестве бактерицидов, инсектицидов и фунгицидов применяют комплексные соединения алифатич. аминов, содержащих $\geqslant$4, лучше 6—18, атомов С, со способными к комплексообразованию металлами (их солями, гидроокисями и окислами) — Cu, Mn, Hg, Cd и Cr. Для защиты древесины от плесени и гниения ее покрывают р-ром битума в подходящем р-рителе или смеси р-рителей (напр., тетрагидро-, декагидронафталин и бензин в отношении 40 : 40 : 20), к которым прибавляют 3% комплекса амина и Cu, приготовленного из жирного амина, содержащего 7—9 атомов С (2 моля), и уксуснокислой Cu (1 моль).

К. Бокарев

68612 П. Способ получения гербицидных смесей (Framgangsmåte til framstilling av ugressdreper-blandinger) [Borax Consolidated Ltd]. Норв. пат. 85633, 31.05.55

Для получения гербицидов, содержащих хлораты и присадки, понижающие огнеопасность смеси, к гранулированному хлорату, напр. $NaClO_3$, прибавляют содержащий кристаллизационную воду борат, напр. буру (I), и нагревают несколько выше т-ры обезвоживания в течение времени, достаточного для частичного обезвоживания, и гранулируют сухую смесь. При ведении процесса в присутствии H_3BO_3 (II) I заменяют $NaBO_2$ (III) и воду, выделившуюся при взаимодей-

ствии II и III, удаляют либо нагреванием, либо поглощением частично обезвоженными **I или III.**
К. Герцфельд

См. также: Пестициды, токсикология 67946. Инсектициды: произ-во 68348; токсикология 26957Бх, 26968Бх, 26985Бх, 26986Бх. Бактерициды и фунгициды: произ-во 68467; предохранение: древесины 68804—68808, 68823—68826; текстильных изделий 69547. Открытие инсектофунгицидов на пищевых продуктах 69019. Регуляторы роста: обзор 26306Бх; синтез 67683; произ-во 68337; анализ 25689Бх; торможение прорастания картофеля 69021; действие на растения 26307—26309Бх, 26311Бх; оксидаза индолил-3-уксусной к-ты 25876

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. Н. Белов*

68613. **Факторы, повышающие содержание ароматических веществ в цветах лилии кандидум. Григорович Н. Д.** В сб.: Краткий отчет о научно-исслед. работе Всес. н.-и. ин-та масличн. и эфиромасличн. культур за 1956 г. Краснодар, «Сов. Кубань», 1957, 163—165

Найдено, что при завяливании цветов лилии белой (кандидум) перед получением из них эфирного масла (ЭМ) перегонкой с паром выход ЭМ значительно увеличивается. Цветы после срезки выдерживают при $\sim 20°$ в течение 24 час. при свободном доступе воздуха или без доступа воздуха. Выход ЭМ 0,143—0,295% и 0,350—0,390%, соответственно; выход ЭМ из свежесрезанных цветов 0,0415—0,093% (на абс. сухое в-во). Выход ЭМ при экстракции петр. эфиром 0,997—1,47, 1,30—2,06, 1,39—2,13% из свежесрезанных цветов, выдержанных при доступе воздуха и без доступа воздуха, соответственно. Установлено, что активность ферментативных процессов выше в проявленных цветках.
Н. Любошиц

68614. **Влияние сроков уборки базилика евгенольного на накопление и выход эфирного масла. Горяинов М. Н.**, В сб.: Краткий отчет о научно-исслед. работе Всес. н.-и. маслич. и эфиромасличн. культур за 1956 г. Краснодар, «Сов. Кубань», 1957, 150—153

Отмечается, что эфиромасличность листьев и соцветий базилика (Б) в течение суток значительно изменяется. Интенсивность синтеза эфирного масла (ЭМ) у Б находится в прямой взаимосвязи с интенсивностью обмена в-в, т. е. чем моложе орган растения, тем интенсивнее происходит в нем синтез ЭМ. Наибольшее содержание ЭМ наблюдается в период полного образования соцветий и начала цветения центральных соцветий. Б, подвергшийся действию заморозков, теряет больше половины ЭМ. Приведены данные о динамике накопления органич. в-ва при развитии Б, изменении в накоплении и выходах ЭМ по срокам уборки Б.
С. Вирезуб

68615. **Эфирное масло шалфея** *Salvia schimperi* **с Абиссинского нагорья. Ровести** (L'essenza di *Salvia schimperi* Benth. Dell Altipiano etiopico. Rovesti Paolo), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1958, **40**, № 1, 31—36 (итал.)

Описано эфирное масло (ЭМ) высокогорного вида африканского шалфея, растущего на высоте 1800—2500 *м* в сухих местах. Дано ботанич. описание растения, природные условия произрастания и географич. распространение. Наибольшее содержание ЭМ в листьях (до 0,2%) и наибольшее содержание в ЭМ линалилацетата приходится на начало октября. Физ.-хим. свойства ЭМ: $n^{20}D$ 1,4644—1,4754; d^{15} 0,8905—0,9151; α^{20} $(-2° 51')-(-19° 47')$; кислотное число 0,45—3,73; число омыления (ЧО) 93,33—169,87; ЧО после ацетилирования 123,20—212,80; линалилацетата 32,66—59,45%; свободных спиртов (по линалоолу) 8,40—12,20%; связанных спиртов 25,66—46,71%; альдегидов 2—4%; твердый остаток на водяной бане 3,5—7,1%; растворимость в 80%-ном спирте при 15° 1 : 3; карбонильное число 10,5—14,5. В ЭМ найдены изовалериановый альдегид, лимонен, линалоол, гераниол, кадинен, склареол, CH_3COOH и др. ЭМ может быть применено вместо эфирного масла *S. sclarea*, распространенного в Европе, в парфюмерии и винно-ликерном произ-ве.
А. Верещагин

68616. **Аромат земляники. Димик, Корс** (The volatile flavors of strawberry. Dimick K. P., Corse Joseph), Amer. Perfumer and Arom., 1958, **71**, № 2, 45, 48, 53 (англ.)

Изучен качеств. состав земляничного сока, полученного путем измельчения ягод сорта Маршалл. Суспензию, содержащую $\sim 50\%$ воды, упаривают при уменьшенном давлении и фильтруют. Водн. р-р концентрируют далее на непрерывнодействующей колпачковой колонне и отбирают образец А. Концентрат перегоняют при 85° и получают образец экстракта Б. Остаток фракционируют в виде азеотропной смеси, которую экстрагируют изопентаном и получают нерастворимое в воде в-во (образец В), обусловливающее запах земляники, выход 0,1—0,75%. Этот образец на $^1/_3$ состоит из жирных к-т и содержит $\sim 10\%$ летучих в-в. Сок земляники содержит (в %): 4,2 эфирного масла, 0,49 CH_3CHO, 0,72 гексеналя-2, 0,27 ацетона, 0,021 диацетила, 4,55 спирта, 0,47 CH_3OH, 0,94 эфиров (считая на этилацетат), 0,75 не растворимого в воде масла и жирные к-ты: 0,15 *н*-капроновой к-ты, 0,08 *н*-валериановой к-ты, 0,052 смеси *н*-масляной и изомасляной к-т и 0,012 CH_3COOH. Образец В не содержит жирных к-т, не перегоняется в вакууме и изменяет запах при стоянии. Путем газо-жидкостной хроматографии (силикагель и парафин — неподвижная фаза и гелий — подвижная фаза) при 100—200° выделены этиловый эфир *н*-капроновой к-ты, *н*-гексилацетат, *транс*-гексен-2-ол-1, его ацетат, *транс*-гексен-2-аль-1, этилциннамат, изоамиловый спирт и *н*-гексанол. Приведены процессуальная схема, эскиз установки и хроматограммы различных фракций земляничного сока.
С. Кустова

68617. **Левовращающий цитронеллаль — главная составляющая часть эфирного масла листьев** *Citrus hystrix* D. C.(?) **Иголан** (Le citronellal gauche, principal constituant de l'essence de feuilles de combava (*Citrus hystrix* D. C.?). Igolen M. G., M-me), Parfum., cosmét., savons, 1958, **1**, № 2, 51—53 (франц.; рез. англ., нем., исп.)

Установлено, что эфирное масло (ЭМ) листьев *Citrus hystrix* D. C.(?) (выход 0,67%, d_{15} 0,860, $n^{20}D$ 1,4534, $[\alpha]^{20}D$ $-10°$, эфирное число (ЭЧ) 26,7; альдегидов 84%, карбонильное число (КЧ) 280) содержит *l*-цитронеллаль [выход 224 *г* (неочищ.) из 500 *г* ЭМ, т. кип. 89°/14 *мм*, d_{15} 0,855, $n^{20}D$ 1,4479, $[\alpha]^{20}D$ $-13°6'$, КЧ 361; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 81° (из эф., $CHCl_3$ и этилацетата)], лимонен (выход 6 *г* из 500 *г* ЭМ, т. кип. 53—55°/12 *мм*, d_{15} 0,841, $n^{20}D$ 1,4728, $[\alpha]^{22}D$ $+33° 5'$), нерилацетат (выход 14 *г* из 500 *г* ЭМ, d_{15} 0,908, $n^{20}D$ 1,4360, ЭЧ 201,6) и *l*-цитронеллол (выход 10 *г* из 500 *г* ЭМ, т. кип. 90°/15 *мм*, d_{15} 0,852, $n^{20}D$ 1,457, $[\alpha]^{20}D$ $-4°$). Омылением нерилацетата получен нерол, т. кип. 93°/5 *мм*, d_{15} 0,880, $n^{20}D$ 1,4360, $[\alpha]D$ $\pm 0°$.
С. Кустова

68618. **Возможность применения газовой хроматографии для исследования эфирных масел. Либерти, Конти** (Possibilita di applicazione della cromatografia in fase gassosa allo studio delle essenze. Li-

berti Arnaldo, Conti Luigi), Riv. ital. essenze profumi, piante officin., olii veget., saponi, 1957, **39**, № 3, 128—134 (итал.)

Доклад на I Международном конгрессе по изучению эфирных масел (ЭМ) (Реджо Калабрия, Италия, март 1956 г.). Для исследования ЭМ применяют хроматографирование на колонках силикагеля или активированного угля при 100—150° (т-ру поддерживают на 40—60° ниже т-ры кипения хроматографируемых летучих компонентов). В качестве стационарной фазы используют высококипящие органич. в-ва (парафин, трикрезилфосфат и др.); р-рители — азот, водород и гелий. Кривые распределения в зависимости от времени получают измерением плотности последовательных газовых фракций. Колич. определение отдельных компонентов ЭМ осуществляют, измеряя площадь отдельных пиков полученной кривой. Коэф. распределения отдельных компонентов вычисляют по ф-ле $K = 3[P/P^0)^2-1]F(t_r-t_0)T/2[(P/P^0)^3-1]vT_a$, где t_r — время ретенций компонента, t_0 — время ретенций газа, не поглощаемого стационарной фазой (воздуха), T — абс. т-ра колонки, T_a — т-ра окружающего воздуха, F — скорость тока газа при т-ре T_a (объем газа в единицу времени), v — объем жидкой стационарной фазы, P — давление в верхней части колонки, P^0 — давление в нижней части. Показано, что lg K находится в линейной зависимости от числа атомов С в гомологич. рядах нормальных альдегидов, спиртов, к-т и углеводородов жирного ряда. При анализе описанным методом ряда образцов *d*- и *l*-лимонена, а также дипентена, полученных из продажных образцов, показано, что данные препараты в большой мере загрязнены посторонними в-вами. Аналогичные результаты получены при хроматографич. анализе образца геранилацетата. Используя в колонке трикрезилфосфат при 132°, авторы полностью разделили искусств. смесь *l*-пинена, *d*-камфена, *d*-лимонена и *l*-терпинолена. Удалось разделить также эфирные масла лимона и бергамота. А. Верещагин

68619. **Новый метод количественного определения карвона и других кетонов. Ос, Схолтенс** (Une nouvelle méthode pour le dosage de la carvone et d'autres cétones. Os F. H. L. van, Scholtens C.), Parfum., cosmét., savons, 1958, **1**, № 1, 14—16 (франц.)

Новый метод определения карвона (I) в эфирном масле (ЭМ) тмина основан на цветной р-ции I с этиловым эфиром 3,5-динитробензойной к-ты, имеющей $\lambda_{макс}$ 5375 А. Показано, что присутствие дигидрокарвона не мешает определению I, а присутствие цитраля (II), карвотанацетона (III) и пиперитона (IV) снижает точность метода. Для повышения точности определения следует предварительно обрабатывать ЭМ активированным углем. Приведены сравнительные данные о точности колориметрич., гравиметрич. и объемного (сульфитного) методов определения I в очищ. и неочищ. ЭМ; $\lambda_{макс}$, ε и E (1 *см*, 1%) I, II, III, IV, α-ионона, коричного альдегида и кумарина; влияния кол-ва угля на точность определения I, а также УФ-спектры очищ. и неочищ. ЭМ. С. Кустова

68620. **Успехи химии терпеноидов: от витаминов до линалоола. Шалейе** (Progrès dans la chimie des terpénoides: des vitamines au linalol. Chaleyer Ph. E.), Parfum., cosmét., savons, 1958, **1**, № 4, 133—137 (франц.; рез. англ., нем., исп.)

См. РЖХим, 1958, 44434. Н. Л.

68621. **Производство терпинеола. Сабо** (Proizvodnja terpineola. Sabo Stjepan), Kemija u industriji, 1956, 5, № 4, 69—71 (сербо-хорв.)

Описано произ-во α-терпинеола из α-пинена и дипентена (через терпингидрат). Н. Л.

68622. **Эфирные масла различных видов герани в парфюмерии. Маурер** (The geranium family in perfumery. Maurer E. S.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1958, **9**, № 1, 2—18 (англ.)

Рассмотрены различные виды герани, применение в парфюмерии их эфирных масел и классификация их запаха. С. Кустова

68623. **Бензойная смола и ее применение в парфюмерии. Волковыский** (Benzoeharze und ihre Verwendung in der Parfümerie. Wolkowiski Albert J.), Riechstoffe und Aromen, 1958, 8, № 5, 137—138 (нем.)

Описаны способы выделения бензойной смолы, указаны важнейшие сорта ее, свойства, хим. состав и применение. С. Кора

68624. **Уничтожение неприятных запахов. Аренд** (Researches in dispelling offensive odours. Arend A. G.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1958, **49**, № 3, 118—119 (англ.)

Рассмотрены способы дезодорации воздуха. Т. Рудольфи

68625. **Глицерин в косметических и туалетных препаратах. Уэлс** (La glycérine dans les cosmétiques et les produits de toilette. Wells F. V.), Parfum., cosmét., savons, 1958, **1**, № 2, 58—62 (франц.; рез. англ., нем., исп.)

Обсуждается применение глицерина в препаратах для ухода за волосами (приведены рецептуры). Применение глицерина в качестве консервирующего средства в препаратах, содержащих желатин и природные смолы, дало отрицательный результат. Е. С.

68626. **Промышленные применения амидов олеиновой и стеариновой кислот. Кресси** (Commercial applications of oleamide and stearamide. Cressey S.), Chem. Prod., 1958, **21**, № 3, 93—95 (англ.)

Приведены примеры широкого использования амидов олеиновой и стеариновой к-т в косметике и др. отраслях пром-сти. Н. Cологривова

68627. **Силиконы и их применение в аэрозолях. Рейлли, Браун** (Silicones and their use in aerosols. Reilly Thomas H., Brown D. V.), Soap and Chem. Specialties, 1958, **34**, № 2, 113—115, 119, 159 (англ.)

Указано, что силиконы устойчивы к низким и высоким т-рам и атмосферному влиянию, инертны, имеют низкое поверхностное натяжение, не токсичны, обладают способностью образовывать пленки, растворимы во многих распылителях, не имеют клейкости, запаха и цвета, не обладают корродирующим действием, эмульгируются обычными эмульгаторами. Все эти свойства позволяют применять силиконы в различных аэрозольных туалетных препаратах. Е. Смолянинова

68628. **Детергенты и смачивающие агенты в косметике. Васич** (Cosmetic detergents and wetting agents. Vasic V.), Perfum. and Essent. Oeil Rec., 1958, **49**, № 4, 191—196 (англ.)

Приведена краткая характеристика детергентов различных типов (анионных, катионных, амфолитных и неионных). Перечислены детергенты (43 наименования), применяемые в косметич. и туалетных препаратах с указанием их торговых наименований, свойств, типа, формы, процента активного в-ва и применения. Е. Смольянинова

68629. **Впитывающиеся кремы в косметике. Швейсхеймер** (Les crèmes «Vanishing» en cosmétique. Schweisheimer W.), Parfum., cosmét., savons, 1958, **1**, № 2, 68—70 (франц.; рез. англ., нем., исп.)

Приведены рецептуры, указаны требования к качеству. Описан метод приготовления одного из этих кремов. Е. Смольянинова

68630. **Влияние воды на кожу. Мимра** (Die Beeinflussung der Haut durch Wasser. Mimra Jan), Parfüm. und Kosmetik, 1958, **39**, № 3, 137—138 (нем.)

Присутствие воды в коже способствует увлажнению внутренних слоев кожи, набуханию ее клеток, эмульгированию и всасыванию жиров в кожную ткань, благодаря чему кожа становится гладкой, белой и свежей. Приведено физ.-хим. объяснение процесса проникновения воды в кожу и механизма набухания. Для гидратации более глубоких слоев кожи необходимо применение спец. препаратов (фолликулярные гормоны, камфора и др.). Е. Шепеленкова

68631. **Противогрибковые лаки для ногтей. Вацатко** (Le problème des vernis antimycotiques à ongles. Vacatko S.), Parfum., cosmét., savons, 1958, 1, № 3, 106—107 (франц.; рез. англ., нем.)

Указано на возможность применения лака для ногтей в качестве терапевтич. средства против поражения ногтей грибками при условии введения в лак соответствующих медикаментов. Найдено, что ундециленовая к-та и гераниол, введенные в лак для ногтей, останавливают развитие грибкового заболевания. Е. Смольянинова

68632. **Защитные кремы. Сравнительное исследование защитного действия кремов, содержащих и не содержащих силиконовое масло. Герман** (Barrier creams. A comparative investigation on the protective action of barrier creams with and without silicone oil. Herrmann W. A.), Acta derm.-venereol., 1957, 37, № 4, 276—286 (англ.; рез. франц., нем., исп.)

Изучалось действие защитных кремов против щелочи, к-ты и органич. р-рителей в лабор. и заводских условиях. Найдено, что защитный крем «Керодекс 71» и основа «вода в масле», содержащая 50% силиконового масла (М), защищает кожу от действия к-т и щелочей лучше, чем смесь ланолина и парфюмерного масла или ланетт-воска с 5% спермацета. Основы, содержащие 20% М, не оказывают лучшего действия по сравнению с основами, не содержащими М. Хорошо защищают кожу от действия р-рителей «Дермотект № 9» и «Керодекс 51» (составы приведены), кроме того, они хорошо очищают кожу при контакте с маслами, жирами, что позволяет избегать применения вредных методов очистки кожи. Результаты, полученные в лаборатории и в заводских условиях, хорошо совпадают. И. Вольфензон

68633 П. **Каталитическое получение фенилацетальдегида из его тримера. Трапп** (Catalytic regeneration of phenylacetaldehyde from its trimer. Trapp Walter B.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2770654, 13.11.56

$C_6H_5CH_2C(O)H$ (I) получают из его тримера — 2,4,6-трибензил-*симм*-триоксана (II) нагреванием II при 90—160° и давл. ⩽ 15 *мм* рт. ст. в присутствии 0,5—10 вес.% катализатора — глины с кислотным числом (КЧ) от —10 до 100 (предпочтительно 0—20), в частности фуллеровой земли, причем образующийся I отгоняют от реакционной массы (отрицательное КЧ указывает на щелочность катализатора в пересчете на КОН). 240 *г* II и 2,4 *г* фуллеровой земли с КЧ 1,5 нагревают в кубе ректификационной колонны при давл. 10 *мм* в течение 5 час. Начальная т-ра в кубе 90°, конечная т-ра 160°, т-ра в головке 80°. Получают 216 *г* (90% от теоретич.) I 96%-ной чистоты. Первые фракции I — 99%-ной чистоты. В том случае, если II вводят в куб небольшими порциями, время р-ции сокращается до 2,5 часа. Полученный таким образом I более устойчив при хранении, чем полученный термич. путем. Л. Герман

68634 П. **Получение третичных спиртов с двумя этиленовыми связями. Норман** (Nouveaux alcools tertiaires diéthyléniques et nouveau procédé de préparation des alcools tertiaires deiéthyléniques. Normant Henri) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1136255, 10.05.57

Спирты общей ф-лы $(R^1)(R^2)C{=}C(R^3)CH_2CH_2C(OH)(CH_3)C(R^4){=}C(R^5)(R^6)$, ($R^1$ и R^2 — H, низшие алкилы или арилы, R^3 — H или метил, R^4, R^5 и R^6 — H или алкилы с 1—5 атомами C) получают р-цией кетонов ф-лы $(R^1)(R^2)C{=}C(R^3)CH_2CH_2COCH_3$ с Mg-производным галогенида ф-лы $XC(R^4){=}C(R^5)R^6$ (X — галоид) и разложением образующегося комплекса с помощью насыщ. на холоду р-ра NH_4Cl. В 100 *мл* безводн. тетрагидрофурана, содержащего следы J_2, вводят 24 *г* Mg и при перемешивании прибавляют по каплям р-р 107 *г* бромистого винила в 107 *г* тетрагидрофурана, охлаждая смесь льдом. Затем прибавляют р-р 101 *г* 2-метилгептен-2-она-6 в равном объеме абс. эфира, перемешивают 1 час и оставляют на 12 час. К смеси прибавляют насыщ. р-р NH_4Cl, органич. слой сушат безводн. K_2CO_3, отгоняют р-рители. Перегонкой остатка выделяют 103 *г* чистого *d,l*-линалоола, т. кип. 83—85°/12 *мм*, выход 83%. Аналогично получают: из 1-бромпропилена 2,6-диметилнонадиен-2,7-ол-6, т. кип. 99—100°/13 *мм*, $n^{22}D$ 1,4652, d^{22} 0,864; из 1-бромгептена-1 2,6-диметилтридекадиен-2,7-ол-6, т. кип. 154—156°/12 *мм*, $n^{22}D$ 1,4661, d^{22} 0,842; из 1-бромизобутилена 2,6,6-триметилнонадиен-2,7-ол-6, т. кип. 106—107°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4692, d^{20} 0,866; из 2-бромпропилена 2,6,7-триметилоктадиен-2,7-ол-6, т. кип. 98—99°/13 *мм*, $n^{22}D$ 1,4658, d^{22} 0,866. Получаемые спирты обладают запахом, похожим на запах бергамота и лаванды, и могут применяться в парфюмерии. В. Красева

68635 П. **Получение эфиров алкоголей и галоидоводородных кислот. Сурматис** (Preparation of hydrohalic acid esters of alcohols. Surmatis Joseph Donald) [Hoffmann — La Roche Inc.]. Пат. США 2760988, 28.08.56

Соединения ф-лы $R'(CH_3)C = C(R'') - CH_2X$ (I), где X — Cl или Br, R′ — алкил или циклоалкил, R″ — H или CH_3, получают при р-циях в-в ф-лы $R'(CH_3)C(OH) - C(R'' = CH_2$ (II) с 20—43%-ной HCl или с 30—55%-ной HBr при (—5) — (+40°). Получают также I с R″ — H, $R' - CH_3[C(CH_3) = CH - CH_2 - CH_2]_n$, где $n = 1$, 2 и 3. Неочищ. или очищ. I применяют для синтезов с Na-ацетоуксусным эфиром. Из I получают материалы, применяемые в фармацевтич. и парфюмерной пром-сти. 172 *г* II (R′ — CH_3, R″ — H) и 800 *мл* 48%-ной HBr перемешивают 10 мин. при ~ 20°. Масло отделяют, водн. р-р извлекают 500 *мл* бензола, масло и бензольный р-р соединяют, дважды промывают водой (по 500 *мл*) и высушивают. Получают I с R′ — CH_3, R″ — H, X — Br. (III). Аналогично получают другие I (указаны R′, R″ и X): 4,8-диметилнонил, CH_3, Br; CH_3, CH_3, Br; CH_3, H, Cl; 4,8-диметилнонил, CH_3, Cl; CH_3, CH_3, Cl; $CH{\equiv}C$,H,Cl, т. кип. 42°/22 *мм*. Аналогично получают также 1-бром-3,7-диметил-2,6-октадиен и 1-хлор-3,7-диметил-2,6-октадиен. 200 *г* 3-метил-1-пентен-4-ин-3-ола в 2 *л* петр. эфира гидрируют в присутствии 2 *г* *Pd/Pb*-катализатора при ~ 20° и давл. 1 *атм*. Получают 3-метил-1,4-пентадиен-3-ол (IV), т. кип. 115°/760 *мм*. Из IV, как указано выше, получают 1-хлор-3-метил-2,4-пентадиен. III реагирует с 365 *г* ацетоуксусного эфира и 150 *г* CH_3ONa в 3 *л* бензола. После кетонного гидролиза получают 6-метил-5-гептенон-2. Аналогично получают геранилацетон, 6,10,14-триметил-5-пентадецен-2-он, 5,6-диметил-5-гептен-2-он и 6-метил-5,7-октадиен-2-он. М. Каплун

68636 П. **Усовершенствованное приспособление для испарения душистых веществ** (Perfectionnements aux dispositifs de parfumerie et analogues) [Léon Josephson]. Франц. пат. 1135577, 30.03.57

Приспособление для испарения духов, дезодорирующих или дезинфицирующих в-в представляет собой

карман из пластмассы, напр. полихлорвинила, прикрепляемый к белью или внутренней стороне костюма. В карман помещен плоский патрон из эластичной пластмассы с одним или несколькими горлышками в нижней его части. Патрон наполнен содержащей летучее в-во смесью, которая способна плавиться за счет тепла человеческого тела. При этом капли вытекают через горлышки патрона и попадают в карман из пластмассы, душистое в-во испаряется и пары его выходят через отверстия в верхней части кармана. В закрытом сосуде нагревают при 80° 40 *г* Na-стеарата, 50 *г* воды, 10 *г* $C_6H_5CH_2OH$, 50 *г* спирта и 50 *г* отдушки. Получают легкоплавкую массу, которой наполняют указанные патроны. Патрон, содержащий несколько граммов такой массы, может выделять пары душистого в-ва в течение десятков часов. Приведены чертежи двух вариантов такого приспособления. В. Красева

68637 П. **Использование культуры пресноводных водорослей (в частности типа хлореллы) в косметике. Морен** (Utilisation de cultures d'algues d'eau douce (plus particulièrement du type Chlorella) pour des usages cosmétiques. Maurin Robert). Франц. пат. 1125342, 29.10.56

Предложено вводить в косметич. изделия пресноводные водоросли, главным образом хлореллу (X) для наружного применения. X содержит протеины, содержащие 30—50% аминокислот (глутаминовую, аланин и др.); липиды, состоящие в основном из жирных ненасыщ. к-т C_{14}—C_{20}, которые легко усваиваются эпидермисом; стерины (0,1—0,2%), которые представляют значительный биологич. интерес вследствие сходства с кортизоном и которые могут служить исходным материалом для синтеза последнего; витамины (1,5—6,5 *г* витамина В; 0,3—0,6 *г* аскорбиновой к-ты. 6 γ витамина К, а также пантотеновую к-ту и каротин). X может быть введена в косметич. изделия после центрифугирования и высушивания. Предложено применять суспензию X в питательной среде как таковую или вводить ее в косметич. препараты. Устойчивость суспензии достигается эмульгаторами. Физ. или хим. методами можно получить экстракты X, которые могут вводиться в косметич. изделия.

И. Вольфензон

68638 П. **Способ получения зубной пасты на базе хлористого натрия. Боссар** (Procédé de préparation de pâte dentifrice à base de chlorure de sodium. Bossard François—Jean). Франц. пат. 1125961, 12.11.56

Зубную пасту (II) готовят на базе конц. р-ра NaCl. Носителем является нейтр. губчатый осадок H_2SiO_3, образующийся в процессе получения NaCl действием разб. минер. к-ты на р-р Na_2SiO_3. Иногда к водн. р-ру NaCl прибавляют глицерин (I). К разб. р-ру минер. к-ты прибавляют разб. р-р Na_2SiO_3. Губчатый осадок промывают водой для удаления солей, испаряют воду в вакууме и прибавляют конц. р-р NaCl. Получают готовую II, к которой можно добавить липофильные в-ва, напр. вазелин или парафин и отдушку, краситель и т. п. При применении р-ра HCl к осадку без промывки прибавляют нужное кол-во конц. р-ра NaCl. Добавление в II I улучшает фиксацию NaCl на носителе и, уменьшая испарение воды, предотвращает возможность кристаллизации NaCl. К 100 об. ч. технич. 35%-ного водн. Na_2SiO_3 прибавляют 100 ч. воды, медленно приливают к ~200 ч. 10%-ной HCl до получения pH 7 (бромтимол) и оставляют на 24 часа. Сливают избыток воды и к губчатому осадку (65—70%) добавляют 15—20% морской соли, 5—10% I и 5—10% осажденного $CaCO_3$. С учетом NaCl, образовавшегося при осаждении H_2SiO_3, II содержит 18—23% солей, обеспечивающих осмотич. и тонизирующее действие II. В. Красева

68639 П. **Препараты для зубов, содержащие высшие алифатические ацилсаркозины. Кинг** (Dental preparations containing higher aliphatic acyl sarcoside compounds. King William James) [Colgate—Palmolive Co.]. Пат. США 2772204, 27.11.56

Патентуются препараты для зубов, включающие полирующее в-во и 0,05—0,10% N-стеарил- или N-гептадеканилсаркозина, содержащих ≤ 10—15% жирных к-т. Ацилсаркозины получают превращением высшей предельной к-ты, напр. гептадекановой, действием PCl_3 в соответствующий хлорангидрид, который конденсируют с избытком 20 мол.% саркозина при ~20°, pH ~10,5, в присутствии NaOH. Продукт конденсации подкисляют до pH 2, экстрагируют, промывают 5%-ной H_2SO_4 и водой, сушат, кристаллизуют из скеллисольва Е, обрабатывают спирт. р-ром NaOH и выделяют Na-соль гептадеканилсаркозина, т. пл. 143,5—144° (содержит 1% масла). Г. Молдованская

68640 П. **Способы изготовления косметических препаратов, содержащих гидроокись алюминия. Видман** (Verfahren zur Herstellung von ein Hydroxyd des Aluminiums enthaltenden kosmetischen Präparaten. Wiedmann Helmut) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chamie]. Пат. ФРГ, 964091, 16.05.57

Патентуются способы изготовления косметич. препаратов, содержащих гидроокись Al. При гидролизе алкоголятов Al (I) с ≤ 10 молями воды с последующей обработкой водяным паром получают с колич. выходом и высокой степенью чистоты гидроокись Al состава $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ (II). Образующийся спирт полностью отгоняется от суспензии. Чтобы избежать при гидролизе I образования $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, применяют относительно небольшое кол-во воды (для *втор*-бутилата Al 8—10 молей воды, для изопропилата Al < < 4 молей воды). При гидролизе I образуется исключительно плотная паста, содержащая ~15% Al_2O_3. После слива воды паста может непосредственно применяться для косметич. целей. Паста долго не осаждается при разбавлении водой, существенно не изменяет свою вязкость, обладает высокой абсорбционной способностью. Примеры. 1. Изготовление пудры для кожи: смесь (в *г*): 2,7 1-амино-2′-окси-2,1′-азонафталин-4,3′,6′-трисульфокислоты; 2,1 К-соли 2,4,5,7-тетрайод-3,6-диоксифлюоросцеина; 2,3 2-окси-1,1′-азонафталин-3,7-дисульфокислоты; 2,9 2′-оксибензолазо-1′-нафталин-7-сульфокислоты, 2 охры, 5 *мл* 96%-ного спирта и 10 двуокиси титана растирают в ступке. К смеси добавляют 30 стеарата Mg, 75 тонкоизмельченного талька, 70 рисовой пудры и 300 II. Растирают 50 рисовой пудры с 3 вазелинового масла и добавляют к вышеописанной смеси. 2. Изготовление гигиенич. пудры: 600 *г* пудрового талька смешивают с 900 *г* II, очищают на шелковом сите и отдушивают 7 *л* лавандового масла. После хорошего перемешивания пудру просеивают еще раз. 3. Изготовление пудры от загара: 5 *г* ментола растворяют при нагревании в 15 *г* цетилового спирта, растирают с 150 *г* II и добавляют смесь из 600 *г* пудрового талька, 30 *г* тонкоизмельченного анестезина, 100 *г* стеарата Mg и 100 *г* разрыхленной окиси цинка. Пудровую массу очищают на шелковом сите. 4. Изготовление таблеток для ванн: 110 *г* хорошо высушенного $NaHCO_3$ смешивают с 10 *г* порошкообразной буры и 5 *г* $MgCO_3$. 15 *г* адипиновой к-ты смешивают с 10 *г* II. 5 *г* рисовой пудры смешивают с 2,5 *г* масла сосновой хвои, 3 *г* розмаринового масла, 3 *г* эмульгатора, 0,5 *г* диураната Na и 10 *г* II. Три вышеназванные смеси объединяют и прессуют таблетки весом 30—40 *г*. С. Вирезуб

68641 П. **Применение моноперсульфата при перманентной завивке. Белл** (Permanent hair waving neutralization by monopersulfate. Bell Thomas

E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2774355, 18.12.56

Для фиксации завивки (восстановление разрушенных дисульфидных связей), а также для нейтр-ции волосы обрабатывают ≤ 5 мин. водн. р-ром моноперсульфата K или Na (содержащим 0,05—0,2% активного кислорода) при pH 2—3 и 20—40°.

Г. Молдованская

См. также: Японская мята 67605. Исследование: эфирного масла корневища и корня валерианы блестящей 67611; некоторых хемотипов ароматич. губоцветных растений 26276Бх, 26277Бх. Характеристика сортов мяты 26275Бх. Синтез азуленполиеналей 67466; изучение гомологич. спиртов терпенового и сесквитерпенового рядов 67606; в-ва с запахом фиалки 67607; р-ция альдегидов с 4-метилпентен-4-олом-2 и α-терпинеолом 67608; строение окиси терпена — ментофурана 67609; 4-метилизоборнеол, конфигурация 67612. Политерпены, туйопсен 67613. Синтез в ряду терпенов 67614. Методы анализа: альдегидов 67338, 67346; анизола 67345. Токсические св-ва циклогексаноноксима 67947

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

68642. **О спектральной светочувствительности несенсибилизированных фотографических эмульсий. Варшавер Б. Г., Крауш Л. Я., Чибисов К. В.,** Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, № 6, 413—420

Проведена эксперим. проверка электронодонорной функции примесных центров исследованием спектральной чувствительности (S_λ) фотографич. эмульсий (Э) в различные моменты хим. созревания (ХС) и влияния на нее различных условий созревания: продолжительности, т-ры, желатины и кол-ва AgJ. Изучалось изменение S_λ в полосе собственного спектрального поглощения твердой фазы Э ($S_{\lambda\,450}$) и в области примесного поглощения — длинноволновой чувствительности ($S_{\lambda \geqslant 600}$) по сравнению с изменением общей чувствительности (S_Σ) к белому свету. Показано, что: $S_{\lambda \geqslant 600}$ на несколько порядков меньше $S_{\lambda\,450}$; с продолжительностью ХС прирост $S_{\lambda\,450}$ до максимума отстает по величине от прироста $S_{\lambda \geqslant 600}$ и S_Σ, таким образом, ХС более эффективно для $S_{\lambda \geqslant 600}$ и S_Σ; время достижения максим. значений $S_{\lambda\,450}$ и S_Σ практически одно и то же, в то время как скорость роста $S_{\lambda \geqslant 600}$ заметно отстает; содержание AgJ в Э ведет к расширению спектральной зоны собственной чувствительности и не влияет на величину длинноволновой чувствительности Э. Дано теоретич. объяснение полученных эксперим. результатов.

Т. Ткаченко

68643. **Специальное проявление мелкозернистых эмульсий. Виттенберг** (Speziell geleitete Entwicklung von Feinstkornemulsionen. Wittenberg Wolf S.), Photo-Techn. und-Wirtsch., 1958, 9, № 2, 1—11 (после стр. 58) (нем.; рез. англ., франц., исп.)

В практич. работе широко применяют пленки чувствительностью 17/10° ДИН. Применение мелкозернистых пленок затруднено из-за малой чувствительности их и контрастной градации. Принцип нового метода проявления состоит в применении сильно разб. быстроработающих проявителей, дающих более мягкую градацию. С проявленных негативов получают увеличения размером 18 × 24 *см*, не отличимые от контактных отпечатков. Разработаны проявители: неофин, изонал или гипронал,— повышающие чувствительность с 10/10° до 16/10° ДИН, при хорошей градации. Достигнуты успехи в получении тонкослойных пленок с высокой разрешающей способностью и отличной резкостью контуров. В технич. фотографии и микрофильмировании с успехом применяются документные пленки (не тонкослойные) чувствительностью ~ 6/10° ДИН, очень мелкозернистые и контрастные. Для получения высококонтрастных изображений особенно применим контрастно работающий проявитель, напр. агфа-20. Однако можно сильно изменять контраст, напр. в пределах от 2,5 до 0,7, и применять эти пленки для репродукции полутоновых изображений. Приведены результаты сенситометрич. испытания документной пленки чувствительностью 6/10° ДИН в виде характеристич. кривых для проявителей и продолжительности проявления: 1) гипронал, 12 мин., 2) агфа-20,3 мин., 3) родинал 1 : 10, 3 мин., 4) то же 1 : 40, 6 мин., 5) и 6) то же 1 : 100, 6 мин. и 20 мин. При гипронале получается характеристич. кривая, резко отличающаяся от кривой, полученной с агфа-20, а именно, при гипронале кривая имеет малую область недодержек и быстро переходит в прямолинейный участок, вследствие чего увеличивается фотографич. широта. В области больших экспозиций кривая изгибается, что имеет важное значение в случае съемки контрастных сюжетов. Подобный эффект достигается с родиналом 1 : 100. Действие более конц. р-ров родинала приближается к действию агфа-20.

К. Мархилевич

68644. **Влияние противовуалирующих веществ на величины коэффициента контрастности фотографических слоев. Шеберстов В. И., Шашлов Б. А.,** Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, № 1, 42—46

Исследовалось влияние противовуалирующих в-в (ПВ): KBr (**I**), бензотриазола (**II**), нафтотриазола (**III**), нитробензимидазола (**IV**), 3-фенил-1,2,4-тиодиазолтиона-5 (**V**), 5-метил-7-окси-2,3,4-триазоиндолизина (**VI**), 2-меркаптобензимидазол-6-сульфокислоты (**VII**) и ди-(фенилтетразол)-дисульфида (**VIII**) — на величины коэф. контрастности (γ) аэропленок тип-10 и фототехнич. пленок ФТ-30. По характеру действия исследованные ПВ разделены на две группы: **I**, **VI**, **VII** при введении в проявитель почти не изменяют величины максим. коэф. контрастности ($\gamma_{макс}$); **II**, **III**, **IV**, **V**, **VIII** существенно повышают $\gamma_{макс}$. Для всех ПВ с увеличением конц-ии время достижения $\gamma_{макс}$ удлиняется. Повышение $\gamma_{макс}$ при проявлении с ПВ 2-й группы зависит от склонности фотоматериала к вуалированию и тем больше, чем более вуалирована эмульсия; однако для **II** увеличение $\gamma_{макс}$ наблюдается и в отсутствие вуали. ПВ 2-й группы при введении в проявитель снижают время достижения заданной γ, так как проявление оптич. плотностей вуали и нижней части характеристич. кривой (ХК) тормозится значительно сильнее, чем проявление оптич. плотностей в верхней части ХК.

Т. Ткаченко

68645. **Фенидон — новый проявитель. Лааксовирта** (Phenidon — uusi erinomainen kehitysaine. Laaksovirta Eero), Tekn. maailma, 1957, 13, № 5, 38, 45 (финск.)

Описание фотографич. свойств фенидоногидрохиноновых проявителей и их применения. К. Мархилевич

68646. **Определение хрупкости фотографических пленок методом клина. Эйдельстейн** (Wedge brittleness test for photographic film. Adelstein P. Z.), Photogr. Sci. and Engng, 1957, 1, № 2, 63—68 (англ.)

Описываются метод и прибор для колич. определения хрупкости фотопленок. Метод заключается в продергивании пленки через щель, образуемую двумя непараллельно расположенными (в виде клина) металлич. пластинками. Один конец образца при этом остается закрепленным. При продергивании петли из пленки через клинообразную щель радиус кривизны петли постепенно уменьшается, пока возникающие на внешней (эмульсионной) поверхности напряжения не приводят к разрушению эмульсионного слоя и пленки. Особенность метода заключается в возможности фиксировать не только начало разрушения фотопленки, но и разрушение эмульсионного слоя. Мерой хрупкости служит расстояние между противолежащими сторонами клина в точке, где произошел разрыв образца или разрушился эмульсионный слой. Метод хорошо воспроизводим. На результаты испытания влияют скорость протягивания образца, качество резки и влажность воздуха в момент испытания. Установлено, что увеличение толщины основы приводит к возрастанию хрупкости эмульсионного слоя, так как при уменьшении радиуса кривизны возрастают напряжения на внешней поверхности пленки. Хрупкость эмульсионного слоя тем больше, чем слабее прочность ее скрепления с основой. Хрупкость пленки в целом тем меньше, чем тоньше эмульсионный слой. Б. Коростылев

68647 К. Компендиум по фотографии. Том I. Основы фотографии. Муттер (Kompendium der Photographie. I. Bd. Die Grundlagen der Photographie. Mutter Edwin. Berlin, Verl. Radio-Foto-Kinotechnik G. m. b. H., 1957, 355 S., ill.) (нем.)

68648 С. Стабилизатор St-355 (Stabilisátor St-355). Чехосл. стандарт 686481, 1957

Стабилизатор St-355 представляет собою 3-меркапто-5′-имино-1,5-дигидро-4,1,2-тиодиазол. К. Мархилевич

68649 С. Стабилизатор 27/104 (Stabilisátor 27/104). Чехосл. стандарт 686485, 1957

Стабилизатор 27/104 представляет собою 5-метил-7-окси-2,3,4-триазаиндолизин. К. Мархилевич

68650 П. Гидрофильные высокополимерные гидрозоли и желатиновые эмульсии. Хелман, Фаулер (Hydrophilic high polymer hydrosols and gelatine emulsions. Hellmann Richard J., Fowler William F., Jr) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2768080, 23.10.56

В качестве защитного коллоида для фотографич. эмульсий для частичной замены желатины применяют гидрозоли (I) синтетич. сополимеров, включающих 2-алкоксиэтилакрилат, акрилонитрил и ненасыщ. органич. к-ту следующих ф-л: ненасыщ. к-та $CH_2{=}C(R){-}COOH$, где R — H или алкил с 1—3 атомами C; алкоксиэтилакрилат $CH_2{=}CHCOOCH_2CH_2OR$, где R — алкил с 1—4 атомами C; алкилонитрил $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N$. Для получения полимерных **I** в нагретую воду с растворенным поверхностноактивным в-вом и катализатором вводят три указанных мономера. По окончании полимеризации образуется **I**, который затем переводят в р-р повышением pH смеси до 6 прибавлением водн. аммиака. Полученный прозрачный вязкий р-р может быть совмещен с желатиной или другими белковыми продуктами. Возможны следующие соотношения компонентов (в вес.%): акриловая к-та от 2 до 16, акрилонитрил от 14 до 63, 2-алкоксиэтилакрилат от 35 до 70. В качестве диспергирующего поверхностноактивного в-ва применяют лаурилсульфат Na (II), стеарат Na, сульфонат октилфеноксиполиэтиленгликоля и др. В качестве катализаторов в зависимости от условий полимеризации пригодны $(NH_4)_2S_2O_8$, H_2O_2, перборат натрия (75—80°), смесь Na_2SO_4 с $(NH_4)_2S_2O_8$ (15—30°). **Пример.** Р-р 2,5 *г* **II** в 800 *мл* дистил. воды нагревают в 2-*л* колбе с двумя капельными воронками и механич. мешалкой на паровой бане до 80°. Затем добавляют 1,27 *г* $K_2S_2O_8$. В р-р вливают по каплям в течение ⩾ 40 мин. 20 *г* акриловой к-ты, 164 *г* 2-метоксиэтилакрилата и 70 *г* акрилонитрила (1-я воронка) и р-р 2,5 *г* II в 200 *мл* воды (2-я воронка). После добавления реагентов реакционную смесь выдерживают 15 мин. при 80° и охлаждают до комнатной т-ры. Получают непрозрачный **I** с pH 2,8. После разбавления 100 *мл* I 300 *мл* дистил. воды добавляют р-р NH_3 до pH 7. При pH 6 получается прозрачный вязкий р-р. Продукт совмещается с желатиной в р-ре или в виде пленки после смешения в соотношении 1 : 1 (считая на сухое в-во) и сушки. Б. Коростылев

68651 П. Желатиновые растворы для нанесения на основу пленки. Хойт, Кендалл (Gelatin coating solution for film support. Hoyt Fred W., Kendall David L.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2776219, 1.01.57

Устойчивые в течение длительного времени колл. дисперсии желатины для подслаивания нитро- или ацетилцеллюлозной основы, обеспечивающего прочное сцепление ее с эмульсионными слоями, получают с применением в качестве диспергирующего и стабилизирующего агента надгалогенированной жирной к-ты (I) — трифтор-, трихлор- и надфторуксусной к-ты. Пример состава такой желатиновой дисперсии (в вес.%): желатины 1,25; трифторуксусной к-ты 0,13; нитроцеллюлозы 0,60; ацетона 60,0; этиленхлорида 5,0; воды 2,5; хлористого хрома 0,02; метанола 30,5. Содержание **I** может меняться от 0,3 до 0,05 вес.%, причем желатина остается в диспергированном состоянии достаточно длительное время. Кол-во желатины в различных условиях применения может изменяться от 0,5 до 1,75 вес.%. Кол-во воды в зависимости от природы и кол-ва других компонентов может изменяться от 2,5 до 25 вес.% Самые большие кол-ва воды применяют при нанесении желатинового слоя на нитроцеллюлозную основу. Т. Ткаченко

68652 П. Фотографические сенсибилизирующие красители. Файрстайн (Photographic sensitizing dyes. Firestine John Charles) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2778822, 22.01.57

Для сенсибилизации фотографич. бумаг применяют диметиновые мероцианиновые красители с повышенной растворимостью в воде, содержащие *o*-карбоксифенильные группы во внешней полиметиновой цепи, ф-лы (I) $S{-}CH_2CH_2{-}N(R){-}C{=}CH[C{=}CH{-}C(R''){=}C(R''){-}CH{=}C(COOH)]{=}C{-}C({=}X){-}N(R'){-}Y$, где X — O или S; Y — атомы, замыкающие 5-членный гетероцикл; R — алкильная или аралкильная группа; R′ — алкильная, арильная, аралкильная, карбоксиарильная, карбоксиалкильная или сульфарильная группы; R″ — H, арильная, арилокси- или алкоксигруппа. **I** получают взаимодействием четвертичных солей 2-метилтиазолина (II), гетероциклич. кетометиленовых соединений, содержащих активную CH_2-группу и фталевого ангидрида (III) или его 4-арил-, 4-алкил-, 4-алкокси- или 4-арилокси производных (IV) в присутствии конденсирующих в-в основного характера. Синтезированы I (приводятся т. пл., максимум спектрального поглощения и максимум сенсибилизации в *мμ*): 3-фенил-5[3′-этилтиазолидинилиден-2′-α-(2″-карбокси)-фенилэтилиден]-тиазолидинтион-(2)-он (4) (V), 232—233°, 500 (в ацетоне), 555; аналоги IV: 2′-α-(2″-карбокси-4″-фенокси-замещ., 123° (с разл.), 504 (в сп.), 550; 2′-α-(2″-карбокси-4″-метокси)-замещ., 215°, 506 (в сп.), 540, 560; 2′-α-(2″-карбокси-4″-фенил)-

замещ., 175°, 598 (в сп.), 545; 3-этил-замещ., 218—220°, 507, 550. Пример. V получают нагреванием в течение 3 мин. 5,14 *г* II (йодэтилата), 4,18 *г* N-фенилроданина, 40,0 *мл* безводн. пиридина и 15,0 *г* III. Смесь разбавляют водой, выпавший V отфильтровывают и промывают небольшим кол-вом ацетона. После перекристаллизации из ацетона получают 2,8 *г* V. Указано, что I имеют хорошие сенсибилизирующие свойства. В. Жиряков

68653 П. Растворы для комбинированного (одновременного) проявления и фиксирования. Голдхаммер, Маурер (Combined developer and fixer. Goldhammer Jerome Stewart, Maurer John Andrew, Jr). Пат. США 2782120, 19.02.57

Предлагаемые р-ры не имеют обычных в подобных случаях недостатков (сильное размягчение желатинового слоя, удлинение промывки и сушки, действие на кожу рук, быстрое окисление O_2 воздуха, необходимость точного соблюдения т-ры и времени обработки, большая вуаль и повышенная зернистость на изображениях) и обеспечивают высокую светочувствительность и мелкозернистость. При относительно низкой щелочности (pH 9,5 и ниже) они высоко активны и хорошо сохраняются. В качестве проявляющего в-ва применяется амидол, уменьшающий индукционный период и инициирующий процесс, в сочетании с диоксибензолом, предпочтительно с гидрохиноном, который в присутствии Na_2SO_3 обеспечивает хорошую сохраняемость р-ра амидола и участвует в проявлении, а также с глицином, способствующим повышению контрастности и плотности изображения, а также мелкозернистости. Предлагаемые р-ры содержат углекислую щелочь и в качестве фиксирующего в-ва тиосульфат Na или же, что предпочтительнее, едкую щелочь в сочетании с $(NH_4)_2S_2O_3$. В качестве противовуалирующих в-в применяют 6-нитробензимидазолнитрат и KBr. Конц-ии этих в-в можно изменять в зависимости от свойств материала и требуемого коэф. контрастности (от 0,3 для интенсивной фонограммы до 1,4 для рентгено- и аэропленки) в следующих пределах (в *г/л*): амидол 5,0—20,0; гидрохинон 1,5—10,0; глицин 5,0—10,0; Na_2SO_3 30,0—50,0; едкий натр 10,0—40,0; $(NH_4)_2S_2O_3$ 20,0—70,0; KBr 0,0—10,0; 6-нитробензимидазолнитрат 0,0—0,4. Если кол-во амидола > 7,5 *г/л*, то желательно, чтобы содержание гидрохинона составляло от 20 до 33% от кол-ва амидола и при любой конц-ии едкого натра применялось такое кол-во $(NH_4)_2S_2O_3$, при котором pH был бы $\leqslant$ 9,5. Пример. Р-р для одновременного проявления и фиксирования портретных негативов на пленках высокой или средней светочувствительности: вода (~ 50°) 700 *мл*, Na_2SO_3 50 *г*, амидол 15 *г*, гидрохинон 5 *г*, глицин 10 *г*, 6-нитробензимидазолнитрат 0,4 *г*, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ 50 *г*, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 100 *г*, вода до 1 *л*; pH 9,5. Время обработки 6 мин. при 20°. С высокочувствительными эмульсиями достигается γ 0,75; с эмульсиями средней чувствительности γ 0,85—0,90. Составные части р-ров (без воды) могут быть смешаны в указанном соотношении, и такие смеси хорошо сохраняются в воздухонепроницаемых контейнерах. К. Мархилевич

68654 П. Растворы для комбинированного (одновременного) проявления и фиксирования. Голдхаммер (Combined developer and fixer. Goldhammer Jerome Stewart). Пат. США 2782121, 19.02.57

Р-ры для одновременного проявления и фиксирования содержат в качестве проявляющего в-ва амидол в сочетании с пирокатехином, резорцином или гидрохиноном и проявляющим в-вом, способствующим повышению плотности изображения и уменьшению вуали,— глицином или галоидопроизводным гидрохинона. В качестве фиксирующего в-ва вместо обычно применяемого $Na_2S_2O_3$ рекомендуется $(NH_4)_2S_2O_3$, применяемый в меньших кол-вах, так как фиксирует быстрее. Уменьшение содержания солей в р-ре для одновременного проявления и фиксирования увеличивает скорость процесса. $(NH_4)_2S_2O_3$ применяют с едкой щелочью, что представляет преимущество в связи с тем, что $(NH_4)_2S_2O_3$ имеет кислую р-цию и действует как буфер, уменьшая и стабилизируя щелочность р-ра, чего нельзя достигнуть в случае $Na_2S_2O_3$. В предложенных р-рах, кроме того, применяют Na_2SO_3 в качестве неорганич. восстановителя, а также 6-нитробензимидозолнитрат и KBr в качестве противовуалирующих в-в. Пример. Р-р для высоко- и среднечувствительных панхроматич. и ортохроматич. пленок: вода (~50°) 750 *мл*, Na_2SO_3 50 *г*, амидол 15 *г*, гидрохинон 5 *г*, глицин 10 *г*, 6-нитробензимидазолнитрат (0,5%-ный р-р) 80 *мл* или KBr 5 *г*, NaOH 20 *г*, $(NH_4)_2S_2O_3$ 50 *г*, вода до 1 *л*; pH 8,7. Время обработки 3 мин. при 20°; γ 0,85. К. Мархилевич

68655 П. Светочувствительный материал. Мейстер (Photosensitive material. Meister Frederick W. von) [Keuffel & Esser Co.]. Пат. США 2781265, 12.02.57

Способ изготовления светочувствительного материала для репродукций с чертежей, отличающегося высоким контрастом и полным отсутствием волокнистости структуры основы, заключается в нанесении на основу частично флокулированной суспензии полистироловой, виниловой или акриловой смолы с частицами, видимыми при 100-кратном увеличении. Такую смолу получают обработкой колл. дисперсии смолы водн. р-рами различных электролитов ($BaCl_2$, $CaCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$, $MgSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$, $MnSO_4$). На обработанную таким образом и высушенную основу наносят слой водн. р-ра, содержащего светочувствительные диазосоединения. Т. Ткаченко

68656 П. Фотографический сенсибилизатор и проявитель. Поп (Photographic sensitizer and developer. Pop Gregorio). Пат. США 2776888, 8.01.57

Патентуются сенсибилизирующие и проявляющие р-ры для получения резких, контрастных изображений оригиналов — чертежей, причем достигаются следующие преимущества: диазотипные отпечатки с изображением из черных линий не выцветают под действием света, и свойства бумаги не ухудшаются при хранении; изображения более стабильны; р-ры не оказывают вредного действия на аппараты в процессах обработки. Примеры. 1. Сенсибилизирующий р-р: винная к-та 800 *г*, *п*-диазодифениламинсульфат 270 *г*, вода 25 *л*. Проявитель: щавелевая к-та 245 *г*, Na_2CO_3 510 *г*, фенол 518 *г*, флороглюцин 15 *г*, вода 10 *л*. Прибавляется в-во для устранения запаха. Сенсибилизацию проводят обычным способом. Светочувствительность регулируют изменением кол-ва *п*-диазодифениламинсульфата. Изображение получают из резких черных линий на белом фоне бумаги. Указанный проявитель дает черные линии с большинством имеющихся диазотипных бумаг, в противоположность другим проявителям, которые дают линии недостаточно черные или пригодны лишь для некоторых бумаг. 2. Сенсибилизирующий р-р: винная к-та 800 *г*, *п*-диазодифениламинсульфат 270 *г*, флороглюцин 15 *г*, вода 25 *л*. Проявитель: щавелевая к-та 245 *г*, Na_2CO_3 510 *г*, фенол 518 *г*, вода 10 *л*. Прибавляется в-во для устранения запаха. Введение флороглюцина в сенсибилизирующий р-р рекомендуется при длительном хранении. 3. Флороглюцин 8,5 *г*, винная к-та 267,5 *г*, *п*-диазодифениламинсульфат 8 *г*, *п*-диазодиметиланилин-$ZnCl_2$ 68 *г*, вода 7,25 *л*. Проявитель: Na_2CO_3 450 *г*, щавелевая к-та 150 *г*, вода 6 *л*. Проявление можно также проводить аммиаком. 4. Сенсибилизирующий

р-р как в примере 1, проявитель тот же, но флороглюцин заменяют резорцином. Линии отпечатков имеют красноватый тон. 5. Сенсибилизирующий р-р: винная к-та 800 *г*, *n*-диазодифениламинсульфат 270 *г*, вода 25 *л*. Проявитель: щавелевая к-та 243 *г*, Na_2CO_3 510 *г*, фенол 280 *г*, флороглюцин 37,5 *г*, вода 10 *л*.

К. Мархилевич

68657 П. Новые цветные компоненты. В у л л и (New Colour couplers Wolley John Mathers) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 729505, 4.05.55

В качестве компонент (К), образующих при цветном проявлении диэтил-*n*-фенилендиамином пурпурные азокрасители, предложены производные индазолона, содержащие в положении 2 карбалкокси- и в положении 5 сульфамидную группы, ф-лы (I), где R — углеводородный остаток; R′ и R″ — H или углеводородный остаток; если R′ — H, а R″ — нафтил, то R″ может иметь заместитель в положении 4. При цветном проявлении образуется краситель ф-лы $R'(R'')N—SO_2—C_6H_3(CONHCOOR\text{-}м)(N{=}NX\text{-}n)$, где R, R′ и R″ указаны выше; X — ароматич. остаток, присоединенный к аминогруппе проявляющего в-ва. К высоко активны, стабильны при обработке в отбеливающем р-ре и могут быть введены в проявитель или в эмульсионный слой в водн. р-ре или в виде дисперсии в соответствующих р-рителях. В качестве примеров К указаны *n*-додециланилид 2-карбэтокси-5-сульфоиндазолона (II), анилид 2-карбоктадецилокси-5-сульфоиндазолона (III), N-метиланилид 2-карбоктадецилокси-5-сульфоиндазолона (IV), 3′,5′-дикарбоксианилид 2-карбоктадецилокси-5-сульфоиндазолона (V), 4′-сульфонофтиламид(1′) 2-карбоктадецилокси-5-сульфоиндазолона (VI), анилид 2-карболеилокси-5-сульфоиндазолона (VII) и анилид 2-карбизоамилокси-5-сульфоиндазолона (VIII). II—VIII получают взаимодействием индазолон-5-сульфохлорида (IX) с соответствующим амином и обработкой продукта р-ции эфиром хлормуравьиной к-ты. Для получения IX 10 *г* индазолона вносят при размешивании и при 40° в 50 *г* $ClSO_3H$ и после 6 час. размешивания выливают на 200 *г* льда, отфильтровывают и промывают водой со льдом. II получают нагреванием IX с 50 *г* *n*-додециланилина в 150 *г* диоксана до полного растворения; р-р выливают в воду, подщелачивают и извлекают примеси этилацетатом, II выделяют CH_3COOH из щел. р-ра и кристаллизуют из метанола. 10 *г* в-ва кипятят в 9 *г* диоксана и 5 *г* хлормуравьиного эфира. II выделяют при охлаждении, промывают метанолом и эфиром; т. пл. 203°. Анилид 5-сульфоиндазолона (X) получают аналогично из анилина и IX в диоксане. Для получения III нагревают X с р-ром октадецилового эфира хлормуравьиной к-ты (XI) в смеси хлорбензола и диоксана; т. пл. 180°. IV получают аналогично III; т. пл. 150°. 12 *г* IX размешивают с 15 *г* диэтилового эфира 5-аминоизофталевой к-ты в 70 *г* диоксана, выливают в разб. HCl, отфильтровывают и гидролизуют кипячением с разб. NaOH. Выделенный при подкислении 3′,5′-дикарбоксианилид 5-сульфоиндазолона обрабатывают XI, как описано выше. Полученный V промывают метанолом и эфиром; т. пл. 244°. VI получают из IX и α-нафтиламина в ацетоне обработкой выделенного при подкислении амида XI и последующим сульфированием хлорсульфоновой к-той в $C_2H_4Cl_2$ при 30°; т. пл. 245—250°. VII и VIII получают из X и, соответственно, олеилового и изоамилового эфиров хлормуравьиной к-ты.

И. Соловьева

68658 П. Фотографические материалы с эмульсионными слоями, содержащими цветные компоненты и смачивающие вещества. Г а р р и м а н (Photographic element with emulsion layer containing color former and wetting agent. H a r r i m a n B e n j a m i n R.) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2768894, 30.10.56

Для получения цветного изображения из азометиновых, индоанилиновых или азиновых красителей в галоидосеребряные эмульсионные слои в качестве цветных компонент (К) вводят производные бензимидазола ф-лы (I), где *R* — остаток, содержащий активную метиленовую группу, или фенольный остаток, способные сочетаться с продуктами окисления цветного проявляющего в-ва; R′ — алкил с числом атомов C ⩾ 10, напр. децил, ундецил, додецил, гексадецил, октадецил; R″ — группа, придающая растворимость, напр. SO_3H, COOH. В качестве смачивающих в-в вводят продукты р-ции окиси этилена (II) и алифатич. спиртов с разветвленной цепью ф-лы RO—$(—CH_2CH_2O—)_n—C_2H_4OH$ (III), где R — разветвленный углеводородный остаток с числом атомов C от 8 до 18 и $n = 4—19$. Применение смачивающих в-в предотвращает образование воздушных пузырьков и позволяет наносить очередной желатиновый слой без высушивания предыдущего. П р и м е р ы. К 1 *кг* галоидосеребряной эмульсии, сенсибилизированной к красным лучам и содержащей 80 *г* желатины, 50 *г* AgBr, J и 5 *г* 1-октадецил-2(2′-α-оксинафтил)-бензимидазол-5-сульфокислоты прибавляют 1,25 *г* сапонина и 100 *мг* продукта р-ции 1 моля 2,6,8-триметилнонанола-4 (IV) и 12 молей III. Слой эмульсии наносят на основу из ацетилцеллюлозы, охлаждают и покрывают слоем теплого р-ра (40°), содержащего 20 *г* желатины и 1 *г* сапонина в 1 *л*. После сушки, экспонирования и проявления *n*-диалкиламиноанилиновым проявителем получают голубое изображение; слой не содержит пузырьков воздуха. Голубое изображение получают также при введении 1-октадецил-2-[2′-(1″-окси-7″-метилнафтил)]-бензимидазол-5-сульфокислоты и продукта р-ции 7-этил-2-метилундеканола-(4) и II; желтое изображение получают из 2-(4′-бензоилацетаминофенил)-1-октадецилбензимидазол-5-сульфокислоты и продукта взаимодействия III и IV (V), или из 2-[(3′,5′-дибензоилацетамино)-фенил]-1-октадецилбензимидазол-5-сульфокислоты и V. Пурпурное изображение получают при введении в качестве К 2-{4′-[6″-бром-8″-окси-2″-(3‴-сульфофенил)-цинхониноил]-аминофенил}-1-октадецил-5-сульфобензимидазола, V и 4-(ди-β-оксиэтил)-аминоанилина в качестве цветного проявляющего в-ва. Описано получение пленки с слоями, содержащими три компоненты: 1-октадецил-2-[2′-(α-оксинафтил)]-бензимидазол-5-сульфокислоту (для голубого), 1-(4′-фенокси-3′-сульфофенил)-3-гептадецилпиразолон-(5) (для пурпурного), 2-(4′-бензоилацетаминофенил)-1-октадецилбензимидазол-5-сульфокислоту (для желтого изображения) и V в качестве смачивающего вещества.

И. Соловьева

68659 П. Электрофотография. Р е й н ф р а н к, Ч а п м а н (Electrophotography. R h e i n f r a n k J o h n J., C h a p m a n J a m e s M.) [The Haloid Co.]. Пат. США 2741959, 17.04.56

Явление «усталости» светочувствительных пластинок в электрофотографич. (ксерографич.) способах печати изображений, выражающейся в постепенном снижении плотности отпечатка при многократном повто-

рении цикла — зарядки высоким напряжением, экспонирования, нанесения пигмента (напр., запылением), переноса полученного изображения на другую подложку, очистки и новой зарядки — происходит вследствие того, что по мере повторения циклов поверхность пластинки заряжается до все меньшего потенциала. Для борьбы с этим явлением предложено ввести дополнительную операцию перезарядки поверхности пластинки потенциалом, противоположным по знаку потенциалу заряда. Перезарядку можно производить на любой стадии цикла между проявлением и сенсибилизирующей зарядкой, лучше всего до или после очистки поверхности пластинки.

Н. Спасокукоцкий

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ. СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор *М. С. Фишбейн*

68660. **Промышленность взрывчатых веществ. Субисаррета** (Explosivos. Zubizarreta José), Ion, 1958, 18, № 200, 190—196 (исп.)
Обзор.

68661. **Полярографическое определение тетразена. Уайлд** (Polarographic estimation of tetracene. Wild A. M.), Chemistry and Industry, 1957, № 47, 1543 (англ.)
Описан полярографич. метод определения тетразена [1-(5′-тетразолил)-4-гуанилтетразена] (I), применяемого в качестве инициирующего взрывчатого в-ва. Навеску в-ва, содержащую 1—10 *мг* I, растворяют в 10 *мл* 2,6 *M* р-ра HCl, р-р смешивают с 10 *мл* 0,867 *M* р-ра тартрата-Na и 0,5 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины, доводят водой до 50 *мл* и полярографируют при напряжениях от —0,2 до —0,6 *в*. Потенциал полуволны колеблется от —0,34 до 0,37 *в*. Кол-во I определяют по кривой зависимости диффузионного тока от конц-ии I, построенной по полярограммам стандартных р-ров. Эта зависимость линейна при конц-иях I $1{,}4 \cdot 10^{-4}$—$1{,}0 \cdot 10^{-3}$ *M*. Продукты разложения I в условиях анализа не мешают определению. Л. Лукьяница

68662 П. **Взрывчатые смеси. Тейлор, Рид** (Improved explosive compositions. Taylor James, Reid Thomas James) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Англ. пат. 743710, 25.01.56
Смешивают 11,5 ч. тринитротолуола с 11,5 ч. NH_4NO_3 и измельчают в течение 10 мин. на бегунах. Добавив 40 ч. NH_4NO_3 и 8 ч. NaCl, продолжают перемешивание еще в течение 20 мин. Полученный состав должен проходить через сито 150 меш. После этого прибавляют 29 ч. NaCl со степенью измельчения 60 меш. и продолжают перемешивание до получения продукта со степенью измельчения 120 меш. В результате получают взрывчатое в-во, детонирующее от гремучертутного капсюля № 3 со скоростью 2600 *м/сек*. Сила его взрыва равна 41% силы желатиндинамита. Патрон в-ва весом ~140 *г*, свободно подвешенный в испытательной галерее, воспламеняет 9%-ную метан-воздушную смесь. Приведены еще 4 примера.

М. Фишбейн

68663 П. **Оболочка для зарядов взрывчатых веществ** (Enveloppe pour charge explosive) [Soc. An. des Applications Métallurgiques Maghreb (S. A. M. E. M. A.)]. Франц. пат., 1129659, 24.01.57
Описано устройство оболочки для цилиндрич. зарядов взрывчатых в-в, предназначаемых для заряжения буровых скважин при горных работах, для геологоразведочных исследований и др. Эти оболочки можно соединить друг с другом при взрывании удлиненными зарядами. М. Фишбейн

См. также: Скорость горения пороха 66880

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редакторы *И. Ф. Богданов, М. О. Хайкин*

68664. **Петрографическая и физико-химическая характеристика углей Саяно-Партизанского района. Лоскутова Е. Н., Травин А. Б., Осташевская Н. С.**, Тр. Хим.-металлург. ин-та, Зап.-Сиб. фил. АН СССР, 1957, вып. 10, 7—30

68665. **Петрографическая и физико-химическая характеристика каменных углей Меджигейского месторождения Тувинской области. Вехов В. А., Травин А. Б., Казначеева К. Т.**, Тр. хим.-металлург. ин-та. Зап.-Сиб. фил. АН СССР, 1957, вып. 10, 103—111

68666. **О свойствах тощих углей Анжерского района Кузнецкого бассейна. Соколов В. З.**, Кокс и химия, 1957, № 12, 5—8
Исследованы пробы угля всех пластов на различных шахтах. Зольность проб колеблется в пределах 5,0—11,8%, выход летучих в-в на горючую массу 12,5—15,5%, толщина пластич. слоя 0—8 *мм*, содержание витринита 18—45%. Витринитовые концентраты всех пластов обладают практически одинаковой спекаемостью, характеризующейся толщиной пластич. слоя 20—40 *мм*. Исследованием изменения свойств угля в процессе обогащения и сопоставлением технологич. свойств различных смесей угля показано, что тощий уголь обследованных шахт может быть после обогащения использован для коксования в качестве отощающего компонента шихты. Общее содержание тощих углей должно быть < 30%. В первую очередь следует использовать уголь пластов Андреевского и Тонкого, затем Десятого и Коксового и наконец Петровского. А. Шахов

68667. **О зависимости между вызванными потенциалами и качественным составом угля. Сергатюк А. Ф.** (Про залежність між викликаними потенціалами і якісним складом вугілля. Сергатюк А. Х.), Доповіді АН УРСР, 1957, № 2, 172—175 (укр.; рез. русск., англ.)
Приводятся результаты лабор. работ по изучению искусственно вызванных потенциалов (*U*вп) в различных пробах угля Чистяковского района Донбасса. Сопоставлением полученных данных с хим. анализом углей показана четкая связь между *U*вп и степенью метаморфизма, определяемой выходом летучих в-в. При выходе летучих в-в 3,5% *U*вп ≈ 1000 *мв*, а при увеличении выхода летучих в-в до 10% указанная величина закономерно уменьшается до 280 *мв*. Установлена возможность определения характеристики угля непосредственно в процессе бурения без отбора керна для хим. анализа. В. Загребельная

68668. **Об электропроводности петрографических ингредиентов сучанских каменных углей. Топорец С. А.**, Докл. АН СССР, 1958, 118, № 1, 177—180
Установлено, что электропроводность ингредиентов ископаемых углей зависит по крайней мере от трех независимых переменных: степени углефикации; петрографич. состава и зольности. А. Вавилова

68669. **Тепловые характеристики летучих веществ. Тагер С. А.**, Теплоэнергетика, 1957, № 7, 39—41
Излагается методика определения тепловых характеристик летучих в-в. Рассматриваются закономерности их изменения для основных видов твердых топлив.

Б. Энглин

68670. Изучение активных кислородных групп в углях. Мазумдар, Бхангале, Лахири (Further studies on the reactive oxygen groups in coal. Mazumdar B. K., Bhangale P. H., Lahiri A.), Fuel, 1957, 36, № 3, 307—312 (англ.)

Проведено ацетилирование 18 проб угля с различным содержанием О действием уксусного ангидрида (I). Предположено, что I реагировал только с группами ОН. Установлено, что в углях с содержанием С 65,5—85,1% содержание О в группах ОН изменяется от 11,4 до 3,0%, а в витренах с содержанием С 79,2—90,0% от 7,2 до 0,4%. Отношение содержания О в группах ОН к общему кол-ву его колеблется ~ 0,43 в углях с содержанием С 65—85%, но скачком снижается в углях с бóльшим содержанием С и падает до нуля при содержании С ~ 91%. Границей между низко- и высокометаморфизованными углями следует считать содержание С ~ 85 и О ~ 8%. А. Шахов

68671. Замечания на статью: «Новые графические методы классификации каменных углей применительно к китайским углям». (New graphical methods of coal classification for Chinese coal. Цзисе гунчэн сюэбао, 1956, 4, № 2, 303—305 (кит.)

Критические замечания на статью см. РЖХим, 1958, 33728. А. Зоннтаг

68672. Усреднение углей для коксования. Обуховский Я. М., Кокс и химия, 1957, № 6, 13—15

Критически рассмотрены основные положения статьи Байдалинова (РЖХим, 1958, 12438). Установлено непостоянство качества углей, поступающих на коксохим. з-ды, и необходимость усреднения их на складах, которые должны быть оборудованы спец. механизмами. Показана целесообразность расширения существующих дозировочных отделений и максим. использования имеющихся бункеров для усреднения углей. Для смешения шихты перед разделением ее потоков на угольные башни нужно располагать мощными смесительными механизмами. А. Шахов

68673. Расчет шихт для коксования на основе петрографических особенностей углей. Аммосов И. И., Еремин И. В., Сухенко С. И., Ошуркова Л. С., Кокс и химия, 1957, № 12, 9—12.

На основе изучения петрографич. состава и степени метаморфизма углей Кузбасса предложены новые их характеристики: индекс отощения и коэф. коксуемости. Дана классификационная диаграмма, позволяющая по указанным характеристикам определять барабанный остаток шихт с отклонениями 4—5 *кг* при коэф. корреляции 0,827. Предложенный метод может быть применен для расчета многокомпонентных шихт с участием фюзеновых углей и при введении до 25% газовых углей. Особенно хорошие результаты дает петрографич. анализ при шихтах из углей разных пластов и для высокометаморфизованных углей, поступающих на коксование. А. Шахов

68674. Химические продукты коксования.— (Chemicals by carbonization.—), Canad. Chem. Process., 1957, 41, № 9, 48—49, 51—52, 54 (англ.)

Описано получение хим. продуктов при коксовании угля на новом з-де вблизи Честерфилда (Англия), перерабатывающем в сутки 2175 *т* угля и получающем 396 000 $м^3$ газа для городского газоснабжения и 1400 *т* кокса. В качестве побочных продуктов коксования на з-де вырабатываются: бензол, толуол, ксилол, серная к-та, сульфат аммония, пек, креозотовое масло, нафталин, фенол, крезол, пиридин и антрацен. В. Кельцев

68675. Зависимость качества кокса от температурного режима коксования. Шевченко Н. С., Кокс и химия, 1957, № 2, 24—30

Ситовой состав и крупность кокса определяются уровнем т-р в обогревательных простенках. Качество кокса по высоте коксового пирога определяется прочностью, ситовым составом, пористостью и трещиноватостью. Прочность кокса зависит от конечных т-р коксования, а ситовой состав, пористость и трещиноватость — от плотности шихты по высоте печной камеры. Н. Гаврилов

68676. Новый метод измерения температур по оси коксового пирога. Маматов А. Д., Айзиков П. С., Кокс и химия, 1958, № 2, 36—37

Разработана методика замера т-р в осевой плоскости коксового пирога; такие замеры производят оптич. пирометром при помощи спец. труб. Применение этой методики упрощает и облегчает замер т-р, экономит большое кол-во дорогостоящих хромель-алюмелевых термопар. А. Вавилова

68677. Каменноугольная смола и ее производные. Гётч (Steenkoolteer en haar derivaten. Goettsch G.), Analyst (Nederl.), 1957, 12, № 6, 122—126 (гол.)

Краткий обзор развития промышленной переработки каменноугольной смолы. Н. Богданов

68678. Вязкость бензольных продуктов, получаемых при термической переработке углей. Измерение и методы расчета динамической вязкости. Вишневский (Lepkość produktów benzolowych. Pomiar lepkości dynamicznej — Metody obliczania lepkości dynamicznej. Wiszniowski Kazimierz), Koks, smola, gaz, 1957, 2, № 5, 188—191 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Определена динамич. вязкость различных каменноугольных продуктов (сырой, чистый и моторный бзл, толуольная фракция, очищ. ксилол, сольвент-нафта, кумарон и т. д.) при различных т-рах. Для графич. изображения зависимости вязкости от т-ры применено правило Дюринга. Даны ф-лы расчета. А. Нагаткина

68679. Экстракция фенолов из подсмольной воды органическими растворителями. Филиппов И. В., Карпачева С. М., Газ. пром-сть, 1958, № 1, 25—30

Исследовано равновесное распределение фенолов для системы: подсмольная вода газового з-да — фенолы — бутилацетат. Показано, что экстракция протекает не полностью, до 450—500 *мг/л* фенолов не экстрагируется. Установлено, что неполнота экстракции является следствием наличия NH_3 в воде и контакта ее с воздухом, в результате чего образуются соединения, не экстрагируемые бутилацетатом. Кривая распределения для системы: подкисленная CH_3COOH вода — фенолы — бутилацетат, полученная в результате опытов, выполненных в атмосфере N_2, подтверждает возможность глубокого извлечения фенолов. В результате анализа работы экстрактора высотой 23,5 *м* показано, что он имеет всего 3,5 теоретич. ступени изменения конц-ии. А. Нагаткина

68680. Термический анализ растворов нафталина в каменноугольных маслах. Пац Б. М., Кокс и химия, 1958, № 2, 50—51

Изучение т-р кристаллизации р-ров нафталина в каменноугольных маслах в интервале 60—80° подтверждает близость таких систем к идеальным. При исследовании указанных р-ров удовлетворительные результаты дает применение ур-ний, пригодных для конц. р-ров. Резюме автора

68681. Смолоперерабатывающий завод в Вустершире (Англия). (The tar oils refinery of the Midland Tar Distillers.—), Coke and Cas, 1957, 19, № 223, 485—492; Industr. Chemist, 1957, 33, № 389, 338—344 (англ.)

Приводятся план, принципиальная схема, описание технологии и оборудования нового английского з-да по переработке каменноугольной смолы. З-д вырабатывает фенол, крезолы, ксиленолы, бензол, толуол, ксилолы, нафталин, сольвент-нафту, пиридин и его гомологи, креозот и другие продукты. П. Коржев

68682. **Некоторые вопросы технологии коксования каменноугольного пека. Тихомиров Ю. Л.,** Кокс и химия, 1957, № 10, 25—30

При выборе оптимальных технологич. условий коксования можно достигнуть улучшения условий работы кладки печей, оказания влияния на качество пекового кокса и существенного повышения производительности современных пекококсовых установок. Необходимо создать режим обогрева, управляемый по периоду коксования. Менее интенсивный нагрев в начальной стадии обеспечил бы менее пористый, т. е. более прочный кокс и позволил бы лучше использовать объем камеры коксования. В последние часы периода коксования возможно форсирование подъема т-ры. Однако печи существующей конструкции обладают большой тепловой инертностью и не позволяют провести управление обогревом по стадиям процесса коксования; следует сконструировать печи с непосредственным обогревом (применение газа-теплоносителя, токов высокой частоты и т. д.). М. Пасманик

68683. **Использование отбросного тепла газов в коксохимической промышленности. Подзолков М. И.,** Кокс и химия, 1958, № 1, 58—61

Показано, что сухое тушение кокса решает вопрос использования основного кол-ва отбросного тепла (Т); кроме того, можно использовать также Т уходящих продуктов горения и прямого коксового газа. Потери Т с продуктами горения могут быть снижены путем введения искусств. тяги и использования Т для низкотемпературных процессов, как нагревание поглотительного р-ра цеха сероочистки и отопление зданий. Для сокращения расхода Т на коксование необходимо применять более совершенную теплоизоляцию коксовых печей. А. Вавилова

68684. **Цикличная работа коксовых печей. Мецл** (Cyklický provoz koksárenských pecí. Mecl J.), Paliva, 1958, 38, № 2, 51 (чешск.)

Анализируется опыт внедрения на чехословацких коксохим. з-дах метода цикличного (по составленному графику) обслуживания, контроля и ремонта камер коксовых печей. К. З.

68685. **Механизация труда на коксохимических заводах. Дмитренко М. Т., Козырев В. П., Черниченко П. М., Яценко Н. А.,** Механиз. трудоемких и тяж. работ, 1958, № 1, 6—10

Описание механизмов и приспособлений, предназначенных для автоматизации ряда технологич. узлов на коксохим. з-дах и облегчения трудоемких процессов. А. Вавилова

68686. **О получении и промышленном использовании органических азотистых оснований смол полукоксования черемховских углей. Дариев А. Д., Марьясин И. Л.,** Химия и технол. топлив и масел, 1958, № 1, 60—64

Показано, что выход азотистых оснований (АО) в процессе полукоксования угля во много раз больше, чем при коксовании: на 1000 *т* перерабатываемого угля 4 *т* АО при полукоксовании против 0,24 *т* АО, получаемых при коксовании. Предварительная щел. дефеноляция дистиллятных продуктов увеличивает выход АО в 2—10 раз; повышение т-ры обработки и увеличение конц-ии H_2SO_4 мало влияют на глубину извлечения. Ректификация выделяемых АО увеличивает общий выход пиридиновой и пиколиновой фракций, даже при небольшом их содержании в дистиллятных продуктах. Испытаниями АО установлен их сильный ингибирующий эффект, предупреждающий кислотную коррозию металлов. А. Вавилова

68687. **Коксование тяжелых фракций сланцевой смолы со щелочными присадками. Кожевников А. В., Битук С. М.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 6, 48—54

Проведены опыты перегонки до кокса из лабор. куба с загрузкой 2—3 *кг* фракций генераторной сланцевой смолы с т. кип. > 325° с присадками щелочей $NaOH$, Na_2CO_3, CaO и других в кол-ве 25—100% от веса смолы. С 40% $NaOH$ выход дистиллята уменьшился с 63,0 до 40,4%, а кокса возрос с 31,6 до 48,8%. Уд. вес дистиллята 0,90, вместо 0,98 без добавки, 80—82% его выкипало в пределах бензино-соляровых фракций. Выход газа ~ 7% на сырье с содержанием (в %) H_2 75—85; CH_4 15—20, олефинов 2—3; практически полное отсутствие H_2S, Cl_2 и CO. Дистиллят не содержал фенолов. Высказано предположение, что высшие фракции сланцевой смолы состоят из полифункциональных кислородных соединений. С. Гордон

68688. **Исследования сланцевого масла. Часть VIII. Текучесть окисленного битума. Мапстон, Кариус** (Studies in shale oil. Part VIII. Fluxing the blown bitumen. Mapstone Geo. E., Karius H.), J. Inst. Petrol., 1956, **42**, № 396, 361—369 (англ.)

Изучено окисление битума из южно-африканского сланца. Наиболее подходящим катализатором оказалось $FeCl_3$. При добавке 0,7% его время продувки уменьшилось в 2 раза и улучшились т-ра размягчения и пенетрация. Аналогичное действие было достигнуто при добавке HCl или $FeCl_3$ к венесуэльскому битуму. Испытано разбавление битума нефтяными и растительными маслами. Часть VII см. РЖХим, 1954, 36778. А. Кузьмина

68689. **Использование фусов в сланцеперегонных генераторах повышенной производительности. Муруметс К. В., Валландер Б. В., Рандвер Г. А., Уланен Я. С., Устал Х. Х.,** В сб.: Вопр. техн. и экон. пром. полукоксования горючих сланцев. Л., Гостоптехиздат, 1957, 226—231

На комбинате «Кивиыли» проводились опыты по утилизации фусов. При подаче фусов в газификатор шахтного генератора протекают процессы пиролиза и перегонки вводимой тяжелой смолы; при этом наблюдается увеличение содержания в газах C_mH_n, H_2 и CH_4. Добавка фусов через 8—16 час. в кол-ве 1000—1500 *кг* на один генератор не только не расстраивает технологич. режим работы генератора, но также предохраняет газификатор от зашлакования. Приводится технологич. схема узла для сжигания фусов. Б. Энглин

68690. **Комплексная энерготехнологическая схема газификации твердых топлив под высоким давлением (По поводу статьи Б. Я. Земельмана). Рабинович М.,** Газ. пром-сть, 1957, № 6, 13—14

Целесообразность предлагаемой Б. Я. Земельманом (РЖХим, 1958, 44539) энерготехнологич. схемы вызывает сомнения, поскольку в статье не рассмотрена экономич. сторона вопроса. При комплексной схеме газификации под высоким давлением значительно увеличатся капиталовложения, усложнится энергетич. хозяйство газового з-да, добавляются газовые турбины и осевые компрессоры. Неясно также за счет каких тепловых источников будет подогреваться газ в газовых нагревателях. Кроме того, вряд ли удастся осуществить сухую очистку сырого газа при т-ре ~ 250°. В. Загребельная

68691. **Производство синтез-газа из низкосортных углей. Часть 1. Процесс газификации. Линтон, Тисдалл** (Commercial production of synthesis gas from low grade coal. Part 1. The gasification process. Linton John A., Tisdall Gordon C.), Coke and Gas, 1957, **19**, № 221, 402—407 (англ.)

Дана общая схема процесса переработки местных низкосортных углей на з-де в Южной Африке с получением синтез-газа и бензина из него. Описан процесс газификации угля парокислородным дутьем под давлением в газогенераторах (Г) Лурги с внутренним

диам. 3,65 *м*, высотой 7,9 *м;* Г снабжены в верхней части спец. вращающимся устройством для распределения топлива, связанным полой колонкой с колосниковой решеткой внизу. Приведены схема Г со вспомогательными устройствами и схема смолоочистных установок. Н. Гаврилов

68692. **Преимущества газового кокса и применение его в качестве бездымного топлива в Шотландии. Смит** (The use and availability of gas-coke as a smokeless fuel in Scotland. Smith Syndey), Gas. J., 1958, 293, № 4941, 647—648, 652—653. Discuss., 653—654 (англ.)

Годовая выработка газового кокса в Шотландии в 1957 г. составила 1 млн. *т*, в том числе 180 тыс. *т* мелочи; сырье — газовый уголь, перерабатываемый преимущественно в вертикальных ретортах при 1000—1100°. Кокс, характеризующийся выходом летучих в-в 1—2%, не отличается особой прочностью, но обладает высокой реакционной способностью, хорошо загорается. Рассматриваются вопросы улучшения качества кокса, его хранения, сбыта, дальнейшего внедрения в качестве бездымного бытового топлива и т. д. Г. Бонвеч

68693. **Эффективность установок для производства бытового газа. Кунии** (Kunii Daizo), Нихон кикай гаккай ромбунсю, Trans. Japan Soc. Mech. Engrs, 1957, 23, № 129, 299—300 (японск.)

Обзор.

68694. **О зависимости количества и качества газа подземной газификации подмосковного угля от геологических и гидрогеологических условий. Антонов А. А.,** Подземн. газифик. углей, 1957, № 4, 17—19

При сопоставлении природных условий и результатов подземной газификации углей (ПГУ) в разных зонах Басовского месторождения Подмосковного бассейна установлено, что участки большого кол-ва и лучшего качества газа приурочены к большей мощности и пониженной зольности угольного пласта. Развитие плотных мало пористых сапропелевых углей дезорганизует процесс ПГУ, а наличие рыхлых, окисленных, гумусовых углей, наоборот, способствует ему. Умеренное поступление воды в генератор улучшает качество газа за счет увеличения содержания H_2 и CO; большие кол-ва воды затрудняют горение, снижают т-ру очага газификации и увеличивают содержание в газе CO_2. А. Шахов

68695. **Опыты с горелками, работающими на газовых смесях различного состава. Зебаум** (Versuche an Brennern mit Gasgemischen unterschiedlicher Qualität. Seebaum H.), Gaswärme, 1957, 6, № 6, 223—226 (нем.)

Проводятся результаты опытов по исследованию влияния плотности и теплоты сгорания газовых смесей различного состава на работу горелок двух типов современной конструкции. Б. Энглин

68696. **К вопросу о выборе метода очистки газа от сероводорода на коксохимических заводах юга СССР. Белов К. А., Зелигман Н. А.,** Кокс и химия, 1958, № 2, 52—53

Рассматривается сравнительная экономич. целесообразность очистки газа от H_2S вакуум-содовым, мышьяково-содовым и вакуум-карбонатным методами. Рекомендовано на южных коксохим. з-дах применять вакуум-карбонатную очистку с переработкой выделенного H_2S на H_2SO_4. А. Вавилова

68697. **К вопросу об экономике извлечения серы из коксового газа. Шапиро А. С.,** Кокс и химия, 1958, № 2, 54—55

Обсуждая вопрос об экономике извлечения S из коксовых газов, автор указывает на необходимость организации на базе H_2S коксового газа произ-ва H_2SO_4 по методу мокрого катализа. Себестоимость полученной H_2SO_4 будет при этом в 4—5 раз ниже, чем при произ-ве ее из колчедана. А. Вавилова

68698. **Обессеривание горючих газов и жидкого топлива марганцевыми массами. Чагунава В. Т.,** Тр. Груз. политехн. ин-т, 1957, № 7, (55), 149—159 (рез. груз.)

Разработаны технологич. условия использования марганцевых руд и отходов марганцевой пром-сти для обессеривания горючих газов и жидкого топлива в паровой фазе. Внедрение очистки коксового газа от органич. S пероксидной рудой дает большой экономич. эффект. Библ. 23 назв. А. Вавилова

68699. **Новое в проектировании сероочистных цехов по мышьяково-содовому методу. Бродский Ю. Н.,** Сообщ. Гос. союз. ин-та по проектир. предприятий коксохим. пром-сти, 1956, вып. 17, 88—99

Рассматриваются: 1) 2-ступенчатая очистка коксового газа от S; 2) предварительная очистка газа в электрофильтрах; 3) новая схема раствороооборота между скрубберами и регенераторами и усовершенствование этих аппаратов; 4) фильтрация и плавление серной пены; 5) нейтр-ция отработанного р-ра в гуммированных аппаратах с мешалками с заменой во 2-й ступени соды на MgO и с применением барабанных вакуум-фильтров после 1-й ступени и фильтр-пресса после 2-й; 6) механизация транспортирования, хранения и растворения соды. Г. Рабинович

68700. **Тонкое измельчение угля и кокса для специальных анализов. Уилкинсон** (Fine grinding of coal and coke for special analyses. Wilkinson H. C.), Fuel, 1958, 37, № 1, 116—118 (англ.)

Для тонкого измельчения проб при определениях пиритной S в угле и сульфидной S и N в коксе предложена лабор. шаровая мельница, обеспечивающая измельчение 10 *г* угля или мягкого кокса (предварительно измельченных до 72 меш) до полного прохождения через сито 240 меш за 30 мин., а электродного кокса за 60 мин. Мельница имеет бронзовый корпус с габаритами $76{,}2 \times 57{,}1$ *мм*, кол-во шаров 120, их диам. 6,35 *мм*, скорость вращения 140 об/мин. Внутри корпуса находится приспособление, обеспечивающее падение шаров. А. Шахов

68701. **Определение содержания фосфора в угле и коксе и распределение его в продуктах обогащения. Гапон И. И.,** Изв. Днепропетр. горн. ин-та, 1957, 26, 71—72

Дается оценка существующих методов определения P в угле и коксе; установлена предпочтительность метода сжигания угля и кокса со смесью Na_2CO_3 и MgO с последующим окончанием анализа фотоколориметрич. или весовым методом. Отмечаются закономерности в распределении P в продуктах обогащения угля. Н. Гаврилов

68702. **Дополнение к статье Гросмана и Голомбека «Ускоренный метод определения зольности углей и коксов». Гросман** (List do Redakcji. Grossman A.), Koks, smoła, gaz, 1957, 2, № 4, 171 (польск.)

В доп. к статье Гросмана и Голомбека (см. РЖХим, 1958, 12483) сообщаются уточненные данные о приборе и методе определения зольности углей и коксов, предложенных Нитатури. Дается сравнительная оценка обоих приборов и область их практич. применения. К. З.

68703. **Применение спектрального анализа к исследованию золы ископаемых углей. Шубников А. К., Соболева Г. Н., Бровец Т. М., Хрисанфова А. И.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 10, 1—5

Для анализа угольной золы применена методика колич. спектрального анализа (СА) глин; методика испытана на каменных углях, содержащих (%): SiO_2

3,0—55,0; Al_2O_3 10,0—45,0; Fe_2O_3 4,0—62,0; CaO 0,4—20,0; MgO 0,05—1,5. Метод спектроскопии позволяет определять Fe_2O_3 и Al_2O_3 более точно и быстро, чем хим. методы; средние отклонения результатов СА от данных хим. анализа находятся в пределах погрешностей СА (1—10%). Подтверждено отсутствие влияния элементов друг на друга при СА. Определение состава золы можно также производить по градуировочным графикам, построенным по искусств. эталонам из х. ч. реактивов, либо по эталонам из зол углей, приготовленных по хим. анализам. В. Загребельная

68704. **Влияние температуры каменноугольной смолы на степень ее обезвоживания. Поташников М. М., Болитер Е. П.,** Кокс и химия, 1957, № 12, 41—42

Навески обводненной смолы по 150 *г* нагревали в бане при различных заданных т-рах 6 час. Отстоявшуюся воду сливали, остатки ее снимали фильтровальной бумагой и в оставшейся смоле определяли содержание влаги по Дину — Старку. При т-рах $>100°$ производили дополнительное нагревание смолы в медной колбе с одношариковым дефлегматором. Установлено, что с повышением т-ры нагревания смолы содержание в ней влаги закономерно снижается.

А. Шахов

68705. **К вопросу об определении выхода летучих веществ из органической массы многозольных углей. Скляр М. Г.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 7, 29—31

Определяемый экспериментально выход летучих в-в (ЛВ) на горючую массу в пробах с зольностью $>15\%$ не характеризует органическое в-во угля, так как ЛВ выделяются и из минеральной части. В связи с этим предложен метод расчета выхода ЛВ из собственно органической массы угля путем сопоставления выходов ЛВ из рядового и обогащенного угля. А. Шахов

68706. **Рентгеноструктурный анализ пековых коксов. Степаненко М. А., Солдатенко Е. М., Матусяк Н. И., Богоявленский К. А.,** Кокс и химия, 1958, № 2, 31—35

Описана методика рентгеноструктурного исследования пековых коксов. Приведены микрофотометрич. кривые рентгенограмм пековых коксов до и после прокалки и графитации в промышленных печах.

А. Вавилова

68707 К. **Брикетирование, коксование и полукоксование углей. Попов** (Брикетиране, коксуване и полукоксуване на въглищата. Попов Стоян Ат. София, Наука и изкуство, 1957, 252 с., ил., 6.20 лв.— Литогр. изд.) (болг.)

68708 К. **Углехимические лаборатории. Изд. 2-е, переработ. и доп. Яковлев Д. И.,** М., Углетехиздат, 1957, 376 стр., илл., 12 р. 15 к.

68709 П. **Способ предохранения анкерных колонн от перегрева. Отто** (Means protecting buckstays against overheating. Otto Carl). Пат. США 2778783, 22.01.57

В батарее горизонтальных коксовых печей камерного типа горизонтальному расширению нагревательных стенок коксовых камер препятствуют анкерные колонны (К) из двутавровых балок. Для предохранения К от перегрева за счет радиации тепла от дверей смежной печи, а также за счет просачивания горячих газов через неплотности предложено поставить экран, имеющий вид тонкой металлич. полосы, рабочая часть которой параллельна осевой плоскости камеры. Один край экрана жестко крепится к наружному основанию К, а другой свободен. Д. Цикарев

68710 П. **Способ обессеривания технических газов. Гроскинский, Хук, Клемпт** (Verfahren zur Entschweflung technischer Gase. Grosskinsky Otto, Huck Georg, Klempt Walter) [Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ, 938803, 9.02.56

Предложено р-р из хвостовой ступени промывки с целью обогащения его сероводородом возвращать в цикл для повторного использования. См. РЖХим, 1957, 20370. Ю. Скорецкий

См. также: Тв. топливо, общие вопросы 67696, 67985, 68664, 68665, 69433. Очистка газов 67786. Аналитич. методы 67696

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ И РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редактор *М. О. Хайкин*

68711. **Об удовлетворении перспективной потребности народного хозяйства СССР в нефтепродуктах. Сергеев А. С., Бейдер П. Я.,** Химия и технол. топлив и масел, 1958, № 2, 1—7

68712. **Патентное дело в нефтяной промышленности. Тайсон** (Patents in the petroleum industry. Tyson J. T.), J. Inst. Petrol., 1957, **43,** № 402, 167—175. Discuss. 175—180 (англ.)

68713. **Исследование состава двух нефтей Средней Азии. Румянцева З. А., Валиулина Ф. М., Чайко В. П.,** В сб.: Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций. М., АН СССР, 1957, 154—175

Приведены результаты исследования индивидуального углеводородного состава бензиновой фракции кзыл-тумшукской нефти с концом кипения 150°, а также хим. состава и свойств масляных дистиллятов и смолисто-асфальтовых в-в таджикской кзыл-тумшукской и узбекской хаудагской нефтей. А. Нагаткина

68714. **Содержание бора в нефти. Инагаки, Мория** (Inagaki Masaru, Moriya Shigeo), J. Coal Res. Inst., Tokyo, 1957, **8,** № 8, 225—229 (японск.; рез. англ.)

Содержание В в нефтях различных японских месторождений различно (данные приводятся). Определение В производилось колориметрич. микрометодом с применением куркумина. Полностью В из нефти удалить не удается даже при дистилляции и крекинге. Легкие бензиновые погоны нефти обычно содержат $1 \cdot 10^{-8}$ В, а более тяжелые $1 \cdot 10^{-6}$ В. Нефтяной кокс содержит В даже после обработки его при 1100°. Кокс с небольшим содержанием В, полученный из очищ. нефти, используется как сырье для произ-ва графита, применяемого в атомных реакторах.

Из резюме автора

68715. **О спектрах поглощения углеводородов в ультрафиолетовой области. Шиманко Н. А.,** В сб.: Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций. М., АН СССР, 1957, 510—514

Установлено, что спектры поглощения в близкой УФ-области углеводородов ряда циклогексилбензола по внешнему виду, интенсивности и положению очень близки к спектрам поглощения углеводородов сходного строения ряда метилированных бензолов, но все обладают рядом отличительных признаков. Это может быть использовано для идентификации отдельных в-в при исследовании их спектров на одном и том же приборе в одинаковых условиях опыта. А. Вавилова

68716. **Краткий отчет о посещении нефтеперерабатывающего завода фирмы Esso-Standard в Порт-Жером (Франция). Симон** (Visite de la raffinerie Esso-Standard. Installations de Port-Jérôme. Simon H.), Techn. et human., 1957—1958, **55,** № 3, 59—64 (франц.)

68717. **Нефтехимические заводы в США.**— (Petrochemical plants in the U. S.—), Petrol. Process, 1957, **12**, № 9, 121—152 (англ.)

68718. **Нефтехимический завод в Монреале (Канада).**— (Carbide's stake in petrochemicals.—), Canad. Chem. Process., 1957, **41**, № 11, 55—57 (англ.)

Сообщается, что в конце 1957 г. вступил в строй нефтехим. з-д, использующий в качестве сырья газы близлежащих нефтеперерабатывающих з-дов. Приводится краткое описание нового з-да. М. Пасманик

68719. **Нефтяная и нефтехимическая промышленность.** Уэхара, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, **15**, № 8, 419—422 (японск.)

68720. **Нефтехимическая промышленность Англии.** Скит (Britain's stake in petrochemicals. Skeet T. H. H.), New Commonwealth, 1957, **34**, № 6, 262—265 (англ.)

Отмечаются развитие нефтехим. пром-сти в Англии после второй мировой войны и более быстрый рост ее по сравнению с хим. пром-стью. Указывается на большое значение этилена в качестве сырья для синтеза и кратко перечисляются современные произ-ва на этой основе. М. Пасманик

68721. **О перегонке и ректификации сложных систем.** Се-шунь-шао, Хуагун сюэбао, Chem. Ind. and Engng, 1957, № 1, 9—26, 84 1957, № 1, 9—26, 84 (кит.; рез. русск.)

Рассматриваются вопросы перегонки и ректификации сложных систем (нефтей) на основе теории А. М. Трегубова. Из резюме автора

68722. **Методы ректификации и перегонки. Розенгарт М. И.,** В сб.: Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций. М., АН СССР, 1957, 81—96

Краткий обзор различных видов разгонки. Рассмотрены процессы низкотемпературной разгонки, ректификации жидкостей, кипящих выше комнатной т-ры, разгонки под вакуумом, мол. перегонки, а также других видов разгонки. Описано применение разгонки при исследовании нефтепродуктов. Библ. 60 назв. А. Вавилова

68723. **Применение Юнифайнинг-процесса фирмой Rock Island Refining Corp. (США).** Уинклер (Unifining solves major problem for Rock Island Refining Corporation. Winkler L. E.), Oil in Canada, 1956, **9**, № 3, 19—20, 22 (англ.)

68724. **Материальные балансы в комплексных и многоступенчатых химических процессах с рециркуляцией.** Нагиев (Material balance in complex and multistage recycle chemical processes. Nagiev M. F.), Chem. Engng. Progr., 1957, **53**, № 6, 297—303 (англ.)

Приведены ф-лы общего характера для расчета загрузки, материального баланса и рециркуляции в комплексных и многоступенчатых процессах. Для комплекса процессов полимеризации непредельных углеводородов $C_2 - C_3$, алкилирования изобутана бутиленами, изомеризации *н*-бутана и дегидрогенизации изобутана дается также пример расчета материального баланса. Р. Розеноер

68725. **Комплексная каталитическая переработка бензина с одновременным получением чистых ароматических углеводородов, высокооктанового бензина и циклогексана.** Николеску, Попеску, Папия (Procedeu pentru prelucrarea catalitică complexă a benzinei cu obținerea concomitentă a hidrocarburilor aromatice pure, a benzinei octanice şi a ciclohexanului (Complexforming). Nicolescu I. V., Popescu A., Papia Al.), Rev. chim., 1957, **8**, № 10, 625—633 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Излагается новый метод каталитич. ароматизации бензина с одновременным получением бензола, толуола, ксилолов, высокооктанового бензина и циклогексана; катализаторы: $Pt - Al_2O_3$ и $Ni - SiO_2$ с 56% Ni. Таким образом достигается комплексное и полное использование бензина с пределами кипения 65—195°. Из резюме авторов

68726. **Газогенераторы системы «MS» для газификации нефтепродуктов.** Гросс (Les générateurs de gaz combustible Stein «MS» pour reforming de produits pétroliers. Gross P.), Techn. et applic. pétrole, 1957, **12**, № 134, 5007—5010 (франц.)

Дано краткое описание установки с газогенераторами системы «MS» для конверсии природного газа, пропана, бутана, газов нефтепереработки и проч. в углеводородный газ требуемых кондиций; газогенератор представляет собой цилиндрич. вертикальную шахту, заполненную контактной каталитич. массой, нагреваемой до 700—1000°, с устройствами для инжектирования конвертируемых углеводородов с воздухом и водяным паром. Процесс состоит из следующих стадий: разогрев насадки, продувка для удаления дымовых газов, рабочий цикл, продувка для удаления продуктов р-ции. Выпущенные аппараты имеют производительность по газу до 40 000 *м*³ в сутки. Процесс автоматизирован и ведется с получением газа, содержащего до 40% H_2. К. З.

68727. **Изменение выхода целевых продуктов при коксовании нефтяного сырья в псевдоожиженном слое.** Корнфорт (Fluid coking shifts product distribution. Cornforth R. M.), Petrol. Refiner, 1957, **36**, № 9, 211—214 (англ.)

В США и других странах работают и строятся 8 установок для коксования в псевдоожиженном слое. Крупные установки производительностью по 6650 *м*³ в сутки каждая находятся в Авоне (Калифорния) и Делавере. Применение таких установок расширяет возможность выпуска продукции в соответствии с меняющимися требованиями рынка, повышает общий выход моторного бензина и дизельного топлива. Нефтяной кокс может быть использован как электродный в произ-ве алюминия, в качестве промышленного топлива, а также в металлургии. Приводятся данные по качеству сырья и получаемых продуктов. Библ. 14 назв. Ю. Коган

68728. **Получение химикатов из тяжелого нефтяного сырья.** Цуцуми (Now-petrochemicals from resid. Tsutsumi Shigeru), Petrol. Refiner, 1957, **36**, № 9, 287—289 (англ.)

Высокотемпературный (927°) крекинг-процесс Цуцуми с движущимся слоем катализатора в вакууме (200—300 *мм* рт. ст.) дает богатый олефинами газ для органич. синтеза. Сырая нефть, керосин или легкое масло подвергаются полной газификации с получением газа, содержащего 15—20% $C_3H_6 + C_4H_8$, 30—35% C_2H_4, 20% H_2, 30—35% CH_4 и небольшое кол-во C_2H_6; 1 *л* нефти дает 0,7—0,8 *м*³ газа. Неразделенный крекинг-газ используется для синтезов, в которых пропилен и этилен реагируют одновременно (получение ацетилена, каталитич. ароматизация, алкилирование бензола в этилбензол и изопропилбензол с дальнейшим получением стирола и фенола и др.). Чистый этилен получают путем селективного взаимодействия пропилена с бензолом и 84%-ной серной к-той при 43° с высоким выходом изопропилбензола. Отходящий газ содержит 35—40% C_2H_4. Выделяемый этилен используется для получения окиси этилена, полиэтилена и хлористого винила. Катализатор для окисления этилена в окись этилена, работающий при 593° и пониженном давлении, содержит всего 2% серебра. Алкилированием толуола пропиленом получают *n*-цимол, который окисляют при атмосферном давлении и 66° в *n*-крезол, а при 21—42 *атм* и 160° в терефталевую к-ту

с хорошим выходом. Из диизопропилбензола получается гидрохинон. Работают две полупромышленные установки: для получения ацетилена из керосина производительностью 1000 $м^3$ в сутки и для получения этилбензола и изопропилбензола. Приводятся схемы процесса и некоторые данные об условиях получения отдельных продуктов. П. Коржев

68729. **Термическая переработка нефтяных песков. Маркарян С. М.,** Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1958, № 3, 16—18

На полупромышленной установке для термич. переработки нефтеносных песков в псевдоожиженном слое при 440—500°, технологич. схема которой практически не отличалась от схем современных каталитич. крекинг-установок с порошкообразным катализатором, проведено извлечение нефтепродукта (широкая фракция) с выходом 52% от потенциала нефти в породе. Отгон от широкой фракции до 200° отвечает технич. требованиям на товарный лигроин, а фракция 200—350° может служить хорошим сырьем для каталитич. крекинга. А. Нагаткина

68730. **Исследование процесса очистки масел отбеливающими землями. Абламович** (Badania nad kontaktowaniem olejów ziemiami odbarwiającymi. Abłamowicz A.), Nafta (Polska), 1957, **13**, № 11, Biul. Inst. naftow., 7 (польск.)

Отмечается значительное повышение эффективности воздействия отбеливающих земель (ОЗ) при обработке ими предварительно очищенных и осушенных масел. Контактированием масла с ОЗ достигается не только его обесцвечивание, но и улучшение качеств. показателей: снижение уд. веса, повышение вязкости, снижение коксуемости. Приведены данные по обработке различных масел ОЗ, а также по эффективности ОЗ различных месторождений. К. З.

68731. **Каталитические свойства отбеливающих земель типа опок и бентоников. Гольдберг Д. О., Абрамович С. Ш., Черек И. И.,** Химия и технол. топлив и масел, 1958, № **1**, 57—60

Исследованы в лабор. условиях полимеризующая и крекирующая способности для двух типов отбеливающих земель: симферопольского кила (бентонита) и зикеевской опоки; полимеризации подвергалась фракция изооктилена, выкипающая в пределах 75—145° по Энглеру, крекингу подвергался цетан. Установлено, что кил обладает большей полимеризующей активностью, чем опока. При крекинге цетана на бентоните получается бóльший выход бензина с более предельным характером, чем в аналогичных опытах на зикеевской опоке. Отбеливающие земли типа бентонитов обладают более сильно выраженными крекирующими свойствами, чем опоки; это указывает на преимущество применения последних для контактной очистки смазочных масел. Из резюме авторов

68732. **Исследование процесса депарафинизации в растворителях — ацетон-бензоле и дихлорэтан-бензоле. Пельц** (Badania nad procesem odparafinowania w roztworach «aceton — benzen i dwuchloroetan — benzen». Pelc L.), Nafta (Polska), 1957, **13**, № 11, Biul. Inst. naftow., 7—8 (польск.)

Краткое сообщение об исследованиях, проводимых в связи с проектированием з-да по депарафинизации нефтепродуктов и установлением оптимальных технологич. параметров этого процесса при применении различных р-рителей (ацетон-бензол, дихлорэтан-бензол, ацетон-бензол-толуол и др.). К. З.

68733. **Из опыта переработки эмбенских киров. Агапов Н. Ф.,** Бюл. техн. информ. М-во стр-ва КазССР, 1957, № 5, 29—31

Описаны способ приготовления и испытание дорожных асфальтовых смесей (АС) с применением киров (битуминозные породы). Найдено, что наилучшими физ-мех. свойствами обладают АС, содержащие 50% киров, 40% щебня и 10% минер. добавок. Предложен проект технич. требований к холодным АС с применением киров. А. Вавилова

68734. **Способ улучшения фракционировки газов. Сорокин П. М.,** Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1957, № 10, 6—7

Улавливание пропан-пропиленовой фракции, являющейся ценным сырьем для произ-ва полимер-бензина, из головной фракции этановой колонны на газофракционирующих установках можно осуществить в спец. дополнительной колонне, установленной после емкости орошения (конденсация пропана происходит за счет изменения внутренней энергии газов). Такое изменение технологич. схемы дает возможность получить этан-этеновую фракцию хорошего качества и устранить потери пропан-пропеновой фракции на газофракционирующих установках. Приведены описание и схемы включения дополнительной колонны. А. Нагаткина

68735. **Извлечение серы из природного газа месторождения Лак (Франция) —.** (The recovery of sulphur from natural gas at Lacq.—), Chem. Age India, 1957, 8, № 4, 421—424. Repr. — «Sulphur» Bull., 1957, № 17 (англ.)

В апреле 1957 г. в Лак начал работать первый з-д по использованию S и очистке газа. Мощность з-да 1 млн. $м^3$ в сутки. H_2S и CO_2 (соответственно 15,3 и 9,6%) удаляют, промывая газ водн. р-ром диэтаноламина. Остаток H_2S (8 $г/м^3$) поглощают водн. р-ром NaOH. Затем газ пропускают через масло; пропан, бутан и бензин отделяют отпариванием. Очищ. газ представляет чистый CH_4; его сушат и используют в других процессах. H_2S отделяют от р-ра амина паром (66% H_2S и CO_2) и сжигают в присутствии точно определенного объема воздуха в спец. печи, причем $^1/_3$ присутствующей S переходит в комовую S. Перед выходом в атмосферу отх. газы проходят через окислительную печь, во избежание загрязнения воздуха следами H_2S. Расплавленная S собирается в колодце, откуда передается в постоянное хранилище. М. Пасманик

68736. **Контрольно-измерительная аппаратура установки для получения газового бензина и возврата газа в пласт. Клейр** (Natural-gasoline and cycling-plant instrumentation. Kleir E. E.), Oil and Gas J., 1956, **54**, № 50, 140—149 (англ.)

Даны схемы установки и описана работа автоматич. контрольно-измерительной и регулирующей аппаратуры по отдельным секциям. З. Векслер

68737. **Покрытие «пиковых» нагрузок за счет крекинга сжиженного газа в газогенераторе на газовом заводе в Леере. Вей** (Spizengasdeckung durch Flüssiggas kracken im DOG — Generator Gaswerk Leer (Ostfr.), Weyh Wilhelm), Gas- und Wasserfach., 1957, 98, № 33, 825—832 (нем.)

Приводятся результаты промышленных опытов получения дополнительных кол-в городского газа для покрытия «пиковых» нагрузок путем крекинга пропано-бутановой фракции в газогенераторе. Выходящая из испарителя при 60° фракция поступает наверх, проходит с верха газогенератора вниз через слой кокса, нагреваясь до 700—900°, и крекируется. Снизу в газогенератор подается паро-воздушная смесь. Теплотворная способность газа 4200 $ккал/м^3$. Н. Кельцев

68738. **Эффективность подземного хранения сжиженных газов. Андерсон** (Underground storage cuts cost 90%. Anderson Jack O.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 4, 149—151 (англ.)

Сообщается о сооружении подземных хранилищ для сжиженных газов на газолиновом з-де Denton в штате Нью-Мексико (США), рассчитанных на сглаживание сезонной неравномерности потребления пропана и бу-

тана. Емкость каждого из двух хранилищ ~ 8000 $м^3$. Хранилища создавались бурением скважин в соляной пласт на глубину ~ 840 *м* и вымыванием соли из пласта закачкой циркулирующей воды; всего было вымыто для хранилища пропана 22 тыс. *т*, для хранилища бутана 17 тыс. *т* соли. Затруднением при сооружении этих хранилищ явилось отложение ангидрида на внешней поверхности буровых труб с образованием пробок в межтрубном пространстве, по которому поднимался насыщ. р-р. Указывается, что стоимость единицы объема подземного хранения газа на 90% ниже стоимости металлич. наземных хранилищ. Приводятся схемы устройства подземного хранилища. В. Кельцев

68739. **Выбор оптимальной схемы транспорта газа на дальние расстояния. Одельский Э. Х.,** Сб. научн. тр. Белорусск. политехн. ин-т, 1957, № 66, 184—197

68740. **Новый способ производства сажи из метана и жидких углеводородов. Стан** (Procedeu nou pentru fabricarea negrului de fum de furnal din gaz metan şi hidrocarburi lichide. Stan A.), Rev. chim., 1957, 8, № 10, 654—657 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Учитывая более высокое содержание С в тяжелых углеводородах, а также более благоприятную теплотехнич. характеристику последних, предложено применять их вместо CH_4 при произ-ве сажи. Действующие на CH_4 установки могут быть легко приспособлены для работы по предлагаемому комплексному способу, который дает 2-3-кратное повышение производительности, оправдывая таким образом применение более дорогого сырья — тяжелых углеводородов. Г. Бонвеч

68741. **Экономика повышения октанового числа в будущем. Керри** (How much future octanes will cost. Curry S. W.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 5, 209—212 (англ.)

Указывается, что среднее октановое число (ОЧ) моторных бензинов по исследовательскому методу, составлявшее в 1956 г. 92,2, должно быть повышено к 1964 г. до 100. Рассматриваются экономич. показатели процессов получения моторного топлива с высоким ОЧ (платформинг, алкилирование, изомеризация, добавка тетраэтилсвинца и пр.). Н. Кельцев

68742. **Спектрографическое исследование углеводородного состава товарных алкилбензолов. Меликзаде М. М., Зизин Н. Г.,** В сб.: Вопр. исслед. нефтей и нефтепродуктов, разработки процессов переработки нефти и обслед. заводск. установок. Вып. I, Баку, 1957, 83—85

В результате исследования 3 образцов товарных алкилбензолов с применением разгонки и спектроскопии полученных фракций установлено, что продукты алкилирования C_6H_6 (I) смесью пропана, пропилена и углеводородов C_4 в присутствии H_2SO_4 крепостью 89% и 83% состоят соответственно из **I**, следов толуола, 0,7% и 15,4% этилбензола (II) и 78,7 и 63% изопропилбензола (III). Качественно обнаружены также бутил- и диэтилбензолы. При алкилировании **I** в присутствии $AlCl_3$ газами, содержащими, помимо упомянутых олефинов, 24,3% этилена, получены продукты, содержащие 15,3% **I**, 50% **II** и 14% **III**, причем качественно найдены диэтилбензолы. Е. Покровская

68743. **Об ароматизации над алюмохромовым катализатором фракции C_8—C_9 жидкого продукта синтеза по Фишер — Тропшу. Чжу Бо-цзай, Люй Шоу-бинь** (Chu Bo-tsai, Lü Sheo-pin), Жаньляо сюэбао, Acta focalia sinica, 1957, 2, № 3, 213—224 (кит.; рез. англ.)

Исследовался процесс ароматизации фракции (Ф) C_8—C_9 (105—155°) жидкого продукта синтеза по Фишеру — Тропшу над алюмохромовым катализатором (К) при различных т-рах и объемных скоростях. При 500° и объемной скорости 0,43 *л* жидкости на 1 *л* К в час конверсия за один проход составляла (% на Ф) 84, выход ароматич. углеводородов ~ 60, в том числе ~ 37 этилбензола и ксилола главным образом орто. Во Ф содержалось 13% олефинов, при удалении их снижалось коксообразование и повышалось содержание ароматич. углеводородов в жидком продукте. При регенерации К выжигалось > 93% коксовых отложений; оставшийся на К кокс мало сказывался на активности К. А. Равикович

68744. **Расчет равновесных характеристик для окиси этилена, как однокомпонентного ракетного топлива, с учетом влияния твердой фазы. Михан, Элдридж** (Equilibrium performance calulations for ethylene oxide as a monopropellant — including the effects of the solid phase. Meehan D. M., Eldridge Seba), Jet Propuls., 1955, 25, № 10, 544—545 (англ.)

Проведенным исследованием установлено наличие твердого углерода в газообразных продуктах разложения окиси этилена. Л. Пашковская

68745. **Снижение активности катализатора гидрогенизации полукоксовой смолы содержащимися в ней примесями. Швайгл** (Snižování účinnosti hydrogenačního katalysátoru nečistotami z dehtů. Švajgl Oldřich), Chem. prûmysl, 1958, 8, № 1, 13—17 (чешск.; рез. русск., англ.)

При исследовании в лабор. автоклаве влияния примесей полукоксовой буроугольной смолы (полукоксовой пыли, As V) на активность катализатора при ее гидрогенизации в жидкой фазе под давл. 300 *ат* и т-ре 465—485° установлено, что полукоксовая пыль заметно снижает активность катализатора, отсюда следует вывод о необходимости ее удаления из смолы. Откладывающиеся на циркулирующем катализаторе As, V и асфальтовые в-ва (если последние не разлагаются с образованием кокса) не сказываются на эффективности катализатора. К. З.

68746. **Коксовый газ как заменитель синтез-газа при синтезе по Фишеру — Тропшу. Басак, Нийоги** (Coal — gas as a substitute for synthesis gas in the Fischer — Tropsch Synthesis. Basak G. C., Niyogi N. C.), J. Technol., 1956, 1, № 1, 82—83 (англ.)

68747. **Распыление и горение в потоке воздуха большой скорости. Шевалериа, Клинг** (Pulvérisation et combustion dans un écoulement d'air à grande vitesse. Chevalerias G., Kling R.), Rech. aéronaut., 1957, № 58, 9—15 (франц.)

В прямоугольном коробе (высотой 15 *см* и шириной 10 *см*) создавался керосиновый туман. Керосин подавался по вертикальной трубе с двумя рядами отверстий диам. 0,5 *мм*, оси которых направлены против потока газа и составляют угол в 120° с направлением потока. При опытах с горением за выходным отверстием короба располагался запальник. Исследование тумана производилось при помощи сверхбыстрой микрофотографии по выходе тумана из короба. При больших скоростях воздуха (50, 80 и 120 *м/сек*) перед объективом микрофотокамеры помещалось быстро вращающееся зеркало. Получались туманы со средним диаметром капель по Саутеру 20—30 *мμ*. Наблюдалось увеличение этого диаметра по направлению от оси к периферии, что связано с характером устройства для подачи керосина. При увеличении скорости воздуха диаметр капель уменьшается и туман становится более однородным. Относительная скорость капель одного порядка для разных диаметров. Влияние расхода керосина на диаметр капель незначительно и тем меньше, чем больше скорость воздуха. По мере удаления от ввода керосина туман становится более тонким и однородным, большую роль в этом изменении играет испарение. В опытах с горением

воздух подогревался до 235°. Наличие запальника изменяло распределение капель по сечению потока. При наличии пламени средний диаметр капель уменьшается и однородность тумана возрастает, но эти изменения относительно малы, что позволяет переносить в первом приближении данные, полученные на холоду, на случай горения. Библ. 19 назв. Н. Богданов

68748. **Влияние фосфорсодержащих добавок на самовоспламенение топливной смеси. Хинкемп, Уоррен** (Surface ignition control by phosphorus fuel additives. Hinkamp James B., Warren Joel A.), Industr. and Engng Chem., 1958, **50**, № 2, 251—256 (англ.)

Исследование, проведенное на одноцилиндровых двигателях показало, что добавка к топливу различных Р-содержащих соединений (I) заметно влияет на уменьшение воспламеняемости топлив от частиц раскаленного нагара. Приведено несколько примеров эффективности I в зависимости от их строения. А. Некрасов

68749. **Изучение выхлопных газов с помощью метода поглощения света в инфракрасной области. Часть I. Туисс** (Infrared study of exhaust gases. Part I. Twiss Sumner B), Perkin — Elmer Instrum. News Sci. and Ind., 1957, **8**, № 2, 1, 7—8 (англ.)

Для быстрого и точного анализа состава выхлопных газов в автодвигателях может служить метод измерения поглощения света в ИК-области. Проба газа, отобранная в приемник, переводится затем в эвакуированный резервуар длиной 1 *м*, в который добавляется азот до атмосферного давления; определение ведется на обычном спектрофотометре. Предварительно из газа нужно удалять воду с помощью осушающих агентов: силикагеля, аскарита, дриерита, или применением промежуточных сосудов для конденсации воды. CO и CO_2 определяются этим методом весьма точно; для компонентов, содержащих углеводородные радикалы, можно определять конц-ию углерод-водородных связей. И. Рожков

68750. **Исследование процесса образования твердой фазы в парафинистом дистилляте ультразвуковым методом. Гришин А. П.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 6, 887—893

Образец парафинистого дистиллята (I) заливали в рабочий сосуд в расплавленном состоянии при 35° и устанавливали периодич. поток небольших по мощности ультразвуковых колебаний. Через каждый 0,5° замеряли интенсивность распространения ультразвука, равномерно снижая т-ру I до кристаллизации (на 20—15°). Определение проводилось в стеклянном стакане с металлич. упорными днищами, на которых монтировали приспособления, несущие кварц, и пьезоэлектрич. приемник. Приемная пластинка с кварцедержателем может перемещаться параллельно излучателю. Напряжение с пластинки передается на приемно-усилительное устройство супергетеродинного типа, затем на электронный индикатор (ламповый вольтметр или осциллограф). При каждом понижении т-ры производилось весьма малое смещение приемной пластинки параллельно излучателю, что компенсировало смещение максимума интенсивности. Как в I, так и в р-рах парафина и церезина при образовании твердой фазы обнаружен характерный скачкообразный ход изменения интенсивности ультразвуковых колебаний в момент выделения дисперсной фазы; характер и величина скачка зависят от природы I и степени дисперсности образующихся кристаллов парафина. М. Пасманик

68751. **Определение вязкостно-температурной зависимости для нефтей в ультравискозоне. Хауэлл, Джессен** (Determination of the viscosity-temperature relationship for crude oils with the ultra-viscoson. Howell James N., Jessen F. W.), J. Petrol. Technol., 1956, **8**, № 9, 95—97 (англ.)

Разработан метод определения т-ры помутнения темных непрозрачных нефтепродуктов в динамич. условиях, основанный на взаимозависимости между вязкостно-температурной кривой и т-рой помутнения нефтепродуктов в ультравискозоне Бендикса, описание которого приводится. З. Векслер

68752. **Новый способ оценки результатов испытания моторных масел. Болд, Гаррисон** (A new reflex raing technique for the performance assessment of oils. Bold T. G., Harrison P. W.), Scient. Lubricat., 1957, **9**, № 12, 16—18, 20, 23 (англ.)

Рассматриваются достоинства и недостатки получивших распространение способов оценки лакообразования на поршнях при испытании смазочного масла в двигателе; приводится краткая характеристика системы оценки состояния поршней при помощи индексов, описаны способы определения состояния боковой поверхности поршней при помощи масштабных сеток и фотографий. Рекомендуется новый способ оценки лакообразования на поршнях, основанный на использовании для фотографирования спец. автопозитивной фотобумаги, в результате чего во время съемки изображение боковой поверхности поршня непосредственно переносится на фотобумагу, на которую предварительно нанесена масштабная сетка. Преимущества нового способа: простота, возможность быстро, без особых материальных затрат получить фотоснимки боковой поверхности поршней, позволяющие точно оценить степень лакообразования после испытания. А. Виппер

68753. **Масло для гидравлического регулятора. Хисада** (Hisada Koichi). Дзидо сэйгё, Automatie control., 1955, № 1, 52—54 (японск.)

68754. **Применение новых антиокислителей пирамидона и антипирина (для трансформаторных масел). Емельянов Я. Г., Кабанов Е. И.,** Энергетик, 1957, № 7, 37—39

Новые антиокислители — пирамидон и антипирин — показали себя значительно более эффективными, чем антиокислитель ВТИ-1, предложенный ранее. Показано, что совместное применение новых антиокислителей увеличивает срок службы масел в 2—3 раза, а при применении Al_2O_3 в термосифонных фильтрах — в 20 раз. С 1956 г. проводятся широкие эксплуатационные испытания указанных антиокислителей. А. Вавилова

68755. **Структурные изменения натриевых смазок при воздействии кислорода. Кабеш, Чейка, Веселый** (Strukturní změny sodných mazacích tuků účinkem kyslíku. Kabeš Vlastimil, Čejka Milan, Veselý Stanislav), Chem. průmysl, 1957, **7**, № 11, 590—593 (чешск.; рез. русск., англ.)

В бомбе Гофмана для окисления проведено исследование влияния O_2 на физ.-хим. свойства и структуру смазочного материала состава (в %): минер. масла 83,26, к-ты стеариновой 9,06, к-ты олеиновой 4,81, к-т нафтеновых 0,61, NaOH 2,26. Расход O_2 на опыт определялся по падению его давления, структура смазки исследовалась под электронным микроскопом. Показано, что с увеличением сорбированного O_2 физ.-хим. свойства смазки (кислотность, пенетрация, вязкость и др.) ухудшаются; наблюдения под микроскопом показали при этом постепенное разрушение ее структуры. К. З.

68756. **Задачи и перспективы оптических методов исследования в нефтяной промышленности. Ландсберг Г. С.,** В сб.: Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций. М., АН СССР, 1957, 18—34

68757. **Определение октановых чисел свыше 100. Тритсманс, Вос** (SIBP data back up octane

extension. Tritsmans P., Vos H.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 3, 205—207 (англ.)

Данные нефтяной лаборатории Бельгийского промышленного общества подтверждают правильность ф-лы, рекомендованной ASTM, для определения октановых чисел (ОЧ) свыше 100: ОЧ = PN — 100/3 + 100 (PN — сортность топлива). Эксперименты проводились лабораторией на смесях *н*-гептана с изооктаном, с добавлением толуола и ксилола взамен этиловой жидкости. С. Розеноер

68758. **Усовершенствование применения вязкостно-температурного индекса (ВТИ) смазочных масел. Грофф** (Contribution à l'adoption de l'index de viscosité V. T. I. des huiles de graissage. Groff J. L.), Rev. Inst. franc. pétrole, 1957, 12, № 9, 1003—1032 (франц.; рез. англ., исп.)

Выводится ф-ла для вычисления вязкостно-температурного индекса Ларсона и Швадерера по кинематич. вязкостям (v) масла при любых двух т-рах. Приводятся примеры вычислений и таблица значений коэф. для v от 2 до 1 000 000. А. Равикович

68759. **Применение радиоиндикаторов для исследования образования нагара в двигателе. Сикрист, Хаммен** (Radiotracer studies of engine deposit formation. Sechrist Clifton N., Hammen Harold H.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part I, 341—342 (англ.)

Описано применение топлива, содержащего C^{14}, для определения участия топлива и смазки в образовании нагара, выяснения склонности топлива к образованию нагара и для определения места образования нагара от топлива и (или) масла в камере сгорания. Описаны аппаратура и методика исследования. А. Некрасов

68760. **Оценка стабильности котельного топлива. Армстронг, Милсом, Хеберт, Рескорла** (Predict fuel oil stabilities. Armstrong W. H., Milsom D., Hebert H. P., Rescorla A. R.), Petrol. Process., 1957, 12, № 2, 88—93, 96 (англ.)

В последние несколько лет были предложены новые процессы и присадки, позволяющие повысить стабильность котельного топлива (Т). Для оценки стабильности Т обычно применялся способ испытания на прокачку через модельные фильтры. Установлено, что для обеспечения миним. прокачиваемости Т не должно содержать > 2 *мг* нерастворимых частиц на 100 *мл* Т. Стабильным считается Т, образующее такое или меньшее кол-во нерастворимых частиц после 18 месяцев хранения. Этому сроку хранения Т в обычных условиях соответствует хранение в течение 96 час. при 82° в спец. лабор. условиях. Рекомендуется метод оценки стабильности Т, исключающий необходимость их длительного хранения и применение фильтрующих установок, основанный на окислении Т при 82° и измерении изменения оптич. плотности Т в процессе окисления. Накоплению в Т нерастворимых частиц закономерно соответствует повышение его оптич. плотности. Кол-ва осадков, определенных прямым путем, т. е. отфильтровыванием и взвешиванием, и путем измерения оптич. плотности и вычислением по предложенным графикам, совпадают. В полулогарифмич. координатах зависимость от т-ры продолжительности времени накопления в Т при его окислении 2 *мг* на 100 *мл* осадков является прямолинейной. Это показано для Т, полученных из различного сырья, содержащих или не содержащих присадки. И. Рожков

68761 П. **Способ предохранения летучих продуктов от испарения. Витч** (Procédé pour empêcher l'évaporation de produits volatils et produit volatil protégé contre l'évaporation par ce procédé. Veatch Franklin) [The Standard Oil Co.]. Швейц. пат. 317106, 29.12.56

Патентуется процесс защиты летучего продукта от испарения, для чего его поверхность покрывают плавающим слоем, состоящим из частиц размером 1—500 μ, полых, наполненных газом в среде, инертной по отношению к летучему продукту, и образующих пену, составляющую 40—80% по объему от покрывающей жидкости. Уд. вес пены меньше уд. веса летучего продукта. Жидкость, служащая затвором, заполняет промежутки между частицами. При этом частицы, образующие пену, могут быть инертны по отношению к запирающей жидкости, которая, в свою очередь, может быть растворима или не растворима в летучем продукте. Для приготовления защитного слоя р-р, состоящий из 2,5% фенолформальдегидной смолы, 0,5% ди-N-нитрозопентаметилентетрамина и 97% воды, распыляют при высокой т-ре (360° на входе, 230° на выходе). Получают массу с уд. в. 0,013 *г/см³*, об. в. 0,07 и размером частиц 5—60 μ. Плавающий слой частиц, полученных из фенолформальдегидной смолы толщиной 50 *мм* можно применять для уменьшения испарения жидкого бутана без применения запирающей жидкости. При применении слоя этого же состава толщиной в 25 *мм* на фракции комплексного состава, полученной в результате каталитич. крекинга, более тяжелые ее компоненты собираются в промежутках между частицами и образуют затор. М. Пасманик

68762 П. **Регенерация серы из отработанной серной кислоты, содержащей углеводороды. Морнингстар** (Recovery of sulfur from waste hydrocarbon-containing sulfuric acid. Morningstar Ralph Eugene) [Fluor Corp., Ltd]. Пат. США 2737450 6.03.56

Кислый гудрон (КГ) или отработанную при алкилировании к-ту вводят в реактор на слой раскаленного кокса, где происходит разложение. Из верхней части реактора выводят при 650—815° смесь (С) продуктов разложения и газов сгорания кокса. Для подогрева кокса и разложения КГ в слой кокса вводят воздух и второй поток воздуха, в кол-ве до 50% ко всему кол-ву воздуха, подают в С в верхней части реактора. В С поддерживают мол. отношение $H_2S : SO_2 = 2:1$ путем регулирования глубины разложения изменением т-ры и кол-ва вводимого воздуха. Увеличение глубины разложения ведет к увеличению кол-ва H_2S, для подъема т-ры увеличивают подачу воздуха в слой кокса; воздух, вводимый в С, окисляет H_2S в SO_2. Поток С после реактора очищают от углистых в-в, охлаждают до 230—400° и подвергают каталитич. превращению, причем S-содержащие газы переходят в элементарную S, отделяемую затем от сопутствующих паров и газов. Пример. В реактор вначале загружают на решетку слой кокса и разогревают его. Толщина слоя кокса ~30 *см* поддерживается во время работы за счет поступления КГ, избыток кокса выводится при помощи, напр., винтового транспортера. Скорость поступления в реактор КГ составляет 401 *кг* в час, воздуха 481 *кг* в час, т-ра газов над слоем кокса ~815°, выходящий из реактора газ содержит (молей в час) H_2S 3,00, COS 0,96, SO_2 0,59, остальная часть состоит в основном из N_2, CO_2 и H_2O. К газу добавляют воздух до получения отношения $H_2S : SO_2 = 2:1$, газ фильтруют, охлаждают и пропускают в 1-й конвертор со слоем неподвижного катализатора — боксита при 370—400°. Выходящий газ затем охлаждают и пропускают во 2-й конвертор при ~260°. Выход S составляет 1,96 молей в час (85%). А. Равикович

68763 П. **Гидроформинг на псевдоожиженном катализаторе, содержащем отложения кокса. Анхорн, Стюарт, Морроу** (Fluid catalytic hydroreforming with carbonized catalyst. Anhorn Victor J., Stewart Meredith M., Morrow Wallace E.)

[Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2776247, 1.01.57

Процесс гидроформинга (Г) углеводородного сырья (С) — лигроина или лигроина с добавкой небольшого кол-ва газойля — осуществляют путем контактирования С с H_2 в присутствии псевдоожиженного катализатора (ПК), состоящего из 5—20% MoO_3 на пористом носителе (Al_2O_3 + меньшее кол-во SiO_2), причем на ПК отложено 10—25 вес.% кокса. Г ведут при 496—524°, давл. 14—70 *ати*, объемно-весовой скорости (ОВС) в час 0,5—5 и отношении $H_2:C$ 178—1780 : 1. Для отложения на ПК 10—25% кокса можно в начальный период пробега, 1—5 час., применять более тяжелое С, напр. газойль с т. кип. 232—427°, и пониженную ОВС (< 3) при сохранении остальных условий Г или контактировать С с ПК в отсутствие H_2 при примерно атмосферном давлении, т-ре 454—538° и ОВС < 3; пробег Г с отложенным так на ПК коксом продолжают > 20 час. Г на ПК, имеющем отложения кокса, по сравнению с Г на ПК без этих отложений, дает бензин с лучшим выходом и более высокого качества и позволяет в течение длительного пробега не регенерировать ПК. А. Равикович

68764 П. **Метод компенсации неравномерного отложения кокса в слое катализатора в процессе гидрогенолиза.** Пост (Method of compensating for univen coke deposition in the catalyst bed in a hydrogenolysis process. Post Carl A.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2742406, 17.04.56

Патентуется улучшенный процесс гидрогенолиза (деструктивной гидрогенизации), заключающийся в пропускании смеси H_2 и паров тяжелого углеводородного сырья под давл. 34—1360 *ат* нисходящим потоком через слой катализатора (К), напр. Al_2O_3, MoO_3, поддерживаемый при 425—540° и помещенный в реакционной зоне. Последняя разделена по высоте на несколько секций (С); реагенты непрерывно поступают в верхнюю С, проходят по очереди все С, и продукты р-ции выходят из нижней С. Соответствующим подбором условий р-ции и т-ры на входе ограничивают область максим. выделения кокса в одной из верхних С, параллельно которой подключена запасная С. Не прекращая подачи сырья, периодически переключают две верхние С, при этом регенерируют К в отключенной С. В. Шацкий

68765 П. **Производство газа.** Ретайо (Gas manufacture. Retailliau Edmond R.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2748179, 29.05.56

При конверсии низкомолекулярных углеводородов, жидких при нормальных условиях, для получения высококалорийного топливного газа исходный парафиновый углеводород (≤ C_6, напр. *н*-пентан) испаряют и смешивают с газом, содержащим свободный O_2 (напр., воздухом), при кол-ве O_2, недостаточном для полного сгорания углеводорода. Соотношение O_2 : углеводород = 0,5—2,8 *моль/моль*. Можно применять разбавление смеси инертным газом, водяным паром, азотом. Смесь, нагретую до 93—204°, быстро компримируют (степень сжатия 10—20, предпочтительно 11,5). За счет компрессии т-ра повышается до уровня, необходимого для р-ции между углеводородом и O_2, причем образуются непредельные углеводороды. Продолжительность р-ции < 0,005 мин., р-ция идет с увеличением объема. При быстром расширении т-ра продуктов р-ции снижается. Этот же процесс при степени сжатия ≤ 10, соотношении O_2 : углеводород = 1,5—2,08 может быть использован для получения из низкооктанового сырья фракции жидких углеводородов с повышенным содержанием олефинов и ароматич. углеводородов с повышенным октановым числом. Пример. Окисление *н*-пентана при т-ре выхода 204°, степени сжатия 10; соотношении $O_2:C_5H_{12}$ = 1 : 1 дает выход газа 81,3 об.%, жидких продуктов 18,7 об.%. Состав газа (об.%): H_2 5,2; CH_4 11,3; C_2H_6 1,7; C_3H_8 0,1; C_5H_{12} 1,2; C_2H_4 9,9; C_3H_6 2,1; CO 13,6; CO_2 0,6; N_2 53,7; O_2 0,2. Калорийность 4200 *кал/м*³. С. Розеноер

68766 П. **Лигроин из продуктов коксования, тяжелых нефтяных остатков в псевдоожиженном слое.** Маттокс (Naphtha form fluid coking of residua. Mattox William J.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2742518, 17.04.56

Коксование тяжелых нефтяных остатков производят в псевдоожиженном слое инертного материала при 538—649°. В зону коксования можно подавать дополнительное сырье — лигроин. Из продуктов коксования выделяют фракцию, кипящую < 221°, которую смешивают с лигроином, содержащим преобладающее кол-во нафтеновых углеводородов. Смесь контактируют с Cr-гидрирующим катализатором, способствующим превращению диолефиновых и ацетиленовых углеводородов в моноолефины, но неактивным к р-циям гидрирования моноолефинов до парафинов. Условия каталитич. очистки: т-ра 38—427°, давление от атмосферного до 42 *кг/см*², объемная скорость 0,1—5 объемов сырья на 1 объем катализатора в час. Пример. Коксование тяжелого остатка (уд. в. 0,9868) ведут в псевдоожиженном слое песка (размеры частиц 0,074—0,147 *мм*) при 582°, 1 *ати*, весовой скорости подачи сырья 1,6 час$^{-1}$ и подаче водяного пара (40 вес.% от сырья). Продукты коксования (в вес.%): кокс (10), газ и жидкие продукты (90) в том числе C_2-газ 12,2; C_3 6,3; C_4 8,6 об.% из них 15,8% бутадиен; C_5 — 221° 24,7 об.% (9,2% диолефины с сопряженными двойными связями); продукты, кипящие при 221—371°, 61,1 об.%; остаток > 371° 30,5 об.%. Фракция C_5 — 221° в смеси с 25 об.% нафтенового прямогонного лигроина контактируют с 10% Cu — Cr — Si-катализатором при 316° и атмосферном давлении, давая стабильное моторное топливо с октановым числом 90—92 (исслед., метод без ТЭС), с содержанием диолефинов < 1%. С. Розеноер

68767 П. **Способ приготовления нефтяных смол.** Нелсон, Лири, Бейнс (Process for preparing petroleum resins. Nelson Joseph F., Leary Robert F., Banes Fred) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2734046, 7.02.56

Из продукта крекирования с паром выделяют фракцию (Ф) с т-рой кипения в пределах 20—140°, содержащую углеводороды (У) ниже C_9. Ф, практически полностью состоящую из циклодиеновых У, нагревают до т-ры, достаточной для их димеризации, напр. 90—140°. Из полученной смеси отгоняют часть (до т-ры напр., ≤ 232°), не содержащую практически димеров и циклодиеновых У. Эта часть выкипает в пределах 20—140° и имеет состав (вес.%): C_6H_6 15—30, $CH_3C_6H_5$ 3—10, ароматич. У C_8 < 1, диолефиновые У 10—25%, олефиновые У 70—29, парафиновые У 0—5. Отгон полимеризуют в присутствии $AlCl_3$ или $AlBr_3$ при т-ре от —40 до —70° и из продукта полимеризации выделяют смолы. Пример. Ф, 95% которой выкипало при 25—135°, нагревали 7 час. при 120°, после чего отогнали часть с т. кип. 25—95° и составом (вес.%): C_6H_6 24,3, диолефины 20,8, парафиновые У < 5,0, олефины ~42. К 198 вес. ч. отгона при 20° добавили в течение 15 мин. 5 вес. ч. $AlCl_3$, продолжая перемешивание еще 15 мин., продукт р-ции промывали 5%-ным водн. NaOH и H_2O и перегнали при 7 *мм* рт. ст. до т-ры (в жидкости) 200°. В остатке получили 73 вес. ч. светло-окрашенной смолы с т. размягч. 93,5° (кольцо и шар) и йодным числом 80,2. А. Равикович

68768 П. **Новый процесс получения нефтяной смолы.** Тегг, Бейнс (Novel petroleum resin process. Tegge Bruce R., Banes Fred W.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2770613, 13.11.56

Предложен процесс получения смолы из фракций, полученных при крекинге с паром, кипящих в интервале т-р 20—280° и содержащих (вес.%) диолефинов 10—35, олефинов 40—70, ароматич. 20—45, парафиновых и нафтеновых углеводородов 0—20. Катализатор (К) получают, добавляя 10—50% твердого $AlCl_3$ (I) в перемешиваемый и охлаждаемый водой сосуд, содержащий р-р смолы. Т-ра не должна превышать 70°. Оптимальный выход смолы получают при 10—60°. Отношение между кол-вами К и олефинового компонента должно быть максимально возможным. Загрузку подают в реактор со скоростью 0,6—6 объемов на 1 объем в час и создают циркуляцию содержимого реактора со скоростью 20—300, предпочтительно 50—250 объемов реактора в час. К подается со скоростью 0,1—2 вес.% I от веса загрузки, и содержание его в циркуляционной системе поддерживается на уровне 0,2—10 вес.%. Затем р-р переходит через верх реактора во вторую ступень, где р-ция заканчивается через 10—75 мин. Затем р-р насосом подают в смеситель, где при повышенном давлении и т-ре 100—200° при контакте с водой удаляется увлеченный I. В зону гидролиза можно подавать непосредственно перегретый пар. Смолу извлекают, выпаривая находящуюся под давлением углеводородную фазу в эвапораторе с низким давлением, где 1—20% не вступившего в р-цию лигроина отходит как головной погон. Во избежание коррозии добавляют NH_3. Остатки из эвапоратора, содержащие не вступившие в р-цию углеводороды и низкомолекулярные полимеры (масла и смолы), перекачивают в испаритель, добавляя также небольшие кол-ва NH_3. М. Пасманик

68769 П. Способ и устройство для удаления сернистых и азотсодержащих органических соединений. **Доршнер, Херберт, Эйзенлор** (Verfahren und Vorrichtung zum Abbau von organischen Schwefel- und Stickstoffverbindungen. Dorschner Oskar, Herbert Wilhelm, Eisenlohr Heinz) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 931616, 11.08.55

Удаление сернистых азот- и (или) кислородсодержащих соединений из фракций, кипящих < 400° и полученных при сухой перегонке, газификации, крекинге и гидрировании топлив, в присутствии сероустойчивых катализаторов под давлением с применением газов, содержащих H_2 и CO (согласно пат. ФРГ 930223, РЖХим, 1957, 72496) проводят в контактных печах (КП), в которых катализатор находится между охлаждающими элементами (высота слоя катализатора 3—15 *м* и толщина слоя > 30 *мм*, предпочтительно 50—150 *мм*). Скорость прохождения смеси паров и газов через катализатор > 0,5, предпочтительно 2—15 *м/сек* (объем газа взят при 760 *мм* рт. ст. и 0°, а скорость — при прохождении газа через свободное поперечное сечение). Для охлаждения применяют испаряющийся охлаждающий агент (вода, дифенил, окись дифенила и др.), пары которого конденсируют и вновь подводят в охладительную систему КП. Смесь паров и газов, отделенная от циркулирующего через КП потока реагирующих газов и паров, направляется во вторую КП, где вторично подвергается р-ции. КП снабжена трубками для загрузки катализатора, расположенными в цилиндрич. рубашке, способной работать под давлением, в которой имеется система труб, образующих охлаждающее пространство. В нижней части КП находится обогревающая поверхность, расположенная в кольцевом пространстве, окружающем систему труб. Между кольцевым и охлаждающим пространством предусмотрена стенка с отверстиями. Между контактными трубами и рубашкой КП расположены трубы, имеющие меньшее сечение, чем контактные трубы, посредством которых через входные отверстия контактных труб подводится продукт. Сверху КП находится пространство, где конденсируются пары охлаждающего агента. При проведении р-ции в две или несколько ступеней для последней ступени применяют КП, в которой катализатор располагается в виде ряда друг на друге лежащих слоев, в месте поступления газа помещается подогреватель. В качестве охлаждающего средства в пространстве, предназначенном для конденсации паров охладителя, применяются с целью предварительного нагрева продукты или часть их, которые участвовали в р-ции. Приведены схема и описание контактной печи. Б. Энглин

68770 П. Способ очистки нефтепродуктов. Акаи Киси, Яда Наоки [Нихон когё кабусики кайся]. Японск. пат. 283, 20.01.56

Нефтепродукт обрабатывают вначале жидким NH_3 (I), а затем р-ром мочевины (II) в жидком I. Жидкий I растворяет S-соединения, благодаря чему р-ция образования аддуктов II протекает полно и с большой скоростью. Пример. К 40 *г* нефтяной фракции с т. кип. 46—225° (содержание S 0,043%) при охлаждении в автоклаве постепенно добавили 20 *г* жидкого I, к остатку фракции в другом автоклаве при охлаждении до 7—8° добавили р-р 12 *г* II в 15 *г* жидкого I. Затем испарением удалили I, аддукт II отфильтровали (15,8 *г*). В фильтрате отсутствует неприятный запах; октановое число повысилось с 38 до 52; содержание S 0,024%. Ю. Ермаков

68771 П. Удаление меркаптанов из углеводородных смесей. Медоуз, Баллард, Чандлер (Dethiolizing hydrocarbons. Meadows James L., Ballard Wiley P., Chandler William B.) [The Texas Co.]. Пат. США 2731392, 17.01.56

Для улучшения извлечения меркаптанов из углеводородных смесей (бензинов, керосинов и лигроинов) предлагается их обработку водн. р-ром КОН или NaOH вести в монометиловом эфире диэтиленгликоля (I) (или монометиловом эфире этиленгликоля) с добавкой 5% моноэтаноламина или моноизопропаноламина. Для регенерации реагентов смесь продувают воздухом и затем при нагреве в спец. сепараторе разлагают. Отделяются I и водн. р-р едкой щелочи. I возвращается в цикл, а щелочь после отделения от нее образовавшихся при очистке К- или Na-солей подается в подогреватель, где смешивается со свежим нефтепродуктом. При этом нефтепродукт извлекает из р-ра остатки I. Это способствует более эффективному использованию I и более полному удалению меркаптанов из очищаемого нефтепродукта. В примере приводится схема удаления меркаптанов из лигроина. В. Зрелов

68772 П. Процесс гидрообессеривания легких углеводородов на окисном никелевом катализаторе. Хансон (Process for hydrodesulfurization of light hydrocarbons using a nickel oxide catalyst. Hanson Ross A.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2746907, 22.05.56

Гидрообессериванию под низким давлением могут подвергаться легкие нефтяные фракции, фракции угольной смолы и сланцевого масла с концом кипения 288—316° и, в частности, крекинг-бензин с содержанием S от 0,1 до 4,0%. Процесс идет под низким давлением H_2, без заметного разложения углеводородов. Смесь H_2 и крекинг-бензина контактируется с обессеривающим катализатором (К), состоящим из 10—20 вес.% NiO и 80—90 вес.% промытой к-той монтмориллонитовой глины (носитель). Условия р-ции: т-ра 316°—371°, давл. ~ 3,5—10,5 *ати*, кол-во H_2 ~ 17,8—71,2 $м^3/м^3$ сырья и объемная скорость 0,5—3,0 объема сырья на объем К в час. После того как через К пройдет 0,5—2-кратное по весу кол-во бензина, он регенерируется нагреванием в присутствии кислородсодержащего газа при 482—649°, после чего снова применяется для очистки бензина. Приводятся способы

приготовления К и примеры гидрообессеривания различного сырья. Ю. Коган

68773 П. Обессеривание фенолов. Ко (Desulfurization of phenols. Coe Richard H.) [Shell Development Co.]. Пат. США № 2764618, 25.09.56

В метод получения алкилфенолов из щел. экстрактов нефтяных крекинг-дистиллятов путем подкисления и отгонки внесено усовершенствование, которое заключается в быстром проведении дистилляции под давлением ниже атмосферного в присутствии свободной S и небольшого кол-ва гидроокисей щел. металлов. Давление при дистилляции $\leqslant$ 50 *мм*, свободной S вводится 0,05—5%, гидроокисей щел. металлов 0,005—1% от веса алкилфенолов. Н. Гаврилов

68774 П. Устройство для обработки электроизоляционного масла. Канэко Тосио [Токио сибаура дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 3837, 24.05.56

Предложена установка для отделения примесей воды и газообразных в-в из электроизоляционного масла с масляным охлаждением вакуум-насоса (ВН). Сырое масло, предназначенное для обработки, прокачивается насосом частью через змеевик (З), частью через рубашку, окружающую ВН снизу, для охлаждения ВН; проходит фильтр и распыливается в сосуде (С), верх которого соединен всасывающей трубой (ВТ) с ВН. Очищ. масло откачивается насосом с низа С в сосуд для сброса вакуума. Верхняя часть ВН охлаждается маслом, которое заполняет охлаждающую емкость (ОЕ), расположенную над ВН. Пары воды и легколетучих в-в из С по ВТ, проходящей через ОЕ, поступают в ВН, откуда через выхлопное отверстие выбрасываются в масло, заполняющее ОЕ. Масло из верхней части ОЕ откачивается насосом в нагревательную емкость, где при нагревании от масла отделяются поглощенные пары воды и легколетучих в-в. Горячее масло охлаждается, проходя через трубку с З, по которому прокачивается холодное сырое масло, и вновь поступает в ОЕ. Ю. Ермаков

68775 П. Кристаллизация полициклических углеводородов из масел. Науман (Crystallization of polycyclic hydrocarbons. Naumann Carl). Пат. США 2777889, 15.01.57

Углеводородное масло (М), содержащее кристаллизующиеся полициклич. углеводороды (У), напр. нафталин, при начальной т-ре 32—77° непрерывно пропускают через 1-ю серию камер-кристаллизаторов (К), обычно горизонтальных, в которых М охлаждают в течение > 8 (> 12 час). при перемешивании мешалками-скребками (МС) со скоростью $\leqslant$5 об/мин. МС подходят к стенкам К, но не касаются их. Из смеси М и кристаллов У, выходящей из 1-й серии К, удаляют непрерывно центрифугированием кристаллы У, и отцентрифугированное М при начальной т-ре < 38° непрерывно пропускают через 2-ю серию К, в которых М охлаждают в течение > 8 (> 12) час. при перемешивании МС со скоростью $\leqslant$ 5 об/мин. Из смеси М и кристаллов У, выходящей из 2-й серии К, удаляют непрерывно центрифугированием кристаллы У. М после процесса можно добавлять к исходному М. Во 2-й серии К охлаждение М можно производить при помощи теплообмена с охлаждающей жидкостью, имеющей т-ру < —7°. А. Равикович

68776 П. Разделение органических соединений путем образования аддуктов с мочевиной или тиомочевиной. Мак-Кей, Хадлстон (Separation of organic compounds through selective adduct-formation with urea or thiourea. McKay Dwight L., Huddleston James G.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2763637, 18.09.56

Для разделения смеси, содержащей *н-* и *изо*-парафиновые углеводороды, к ней добавляют р-ритель, не реагирующий с мочевиной (или тиомочевиной), и насыщ. р-р мочевины (или тиомочевины) в CH_3OH. Образуется твердый аддукт *н*-углеводородов и мочевины, от которого отделяют жидкость и промывают твердую фазу для удаления окклюдированной жидкой фазы. Жидкость разделяется на 2 слоя — верхний промывают водой и фракционируют, получая р-ритель и изомерные углеводороды. Большую часть нижнего слоя, представляющего насыщ. р-р мочевины в CH_3OH, возвращают в процесс. К оставшейся части добавляют углеводородный р-ритель для удаления растворенных изопарафинов и повторяют описанную процедуру. Твердый аддукт контактируют с охлажд. насыщ. спирт. р-ром мочевины, отмывают от окклюдированных изопарафинов и затем разлагают нагретым спирт. р-ром мочевины. Выделяются *н*-углеводороды, образуя верхний слой. В нижнем находится насыщ. р-р мочевины. Верхний слой отделяют, промывают водой для удаления следов мочевины и фракционируют, получая небольшое кол-во р-рителя и *н*-углеводороды. Пример. Смесь *н-* и изоуглеводородов вводят в зону образования аддукта со скоростью 18,9 *л/час н*-углеводородов при 25°. Насыщ. р-р мочевины в метаноле готовят при 33,3°. Скорость подачи р-ра должна быть 1362 *л/час*. М. Пасманик

68777 П. Способ выделения высокомолекулярных нафтеновых кислот из углеводородных масел. Фирс, Кросби (Method of removing high molecular weight naphthenic acids from hydro-carbon oils. Fierce William L., Crosby Gifford W.) [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2769768, 06.11.56

Для извлечения нафтеновых к-т, кипящих свыше 425°, из депарафинированного масла и селективной очистки исходное масло обрабатывают комбинированным р-рителем, состоящим из смеси метилового спирта (5 об.%) с одноатомным первичным спиртом. Для нейтр-ции к-т добавляется аммиак. Масло, с значительно пониженным содержанием к-т, выделяется в виде рафината. Для очистки масел от высокомолекулярных нафтеновых к-т исходное масло обрабатывают р-рителем следующего состава (об. %): аммиак 11; вода 0,29; метиловый спирт 19,9; *н*-бутиловый или *н*-амиловый спирт 79,7. Получающийся рафинат имеет низкое кислотное число. Сырьем для очистки служит остаточное масло с вязкостью от 15,9 до 64,7 *сст* при 100°, в частности, депарафинированной брайтсток с уд. в. 0,91, вязкостью 35,1 *сст* при 100° и кислотным числом ~ 0,39. С. Розеноер

68778 П. Охлаждение и отверждение расплавленного асфальта. Балкли, Кребс, Райт (Cooling and solidifying molten asphalt. Bulkley William L., Krebs John R., Wright Lawrence T.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2763894, 25.09.56

Для удобства упаковки и перевозки асфальта (А) расплавленный А с высоты 12,7—76,2 *мм*, предпочтительно 25,4 *мм*, наливают на струю воды, двигающуюся со скоростью 0,15—1,83 *м/сек* (0,6 *м/сек*), причем толщина слоя воды в 3 раза больше толщины пленки А. Т-ра воды 7—38° (18°). Вода вместе с пленкой движется по наклонному желобу в течение времени, достаточного для охлаждения и отверждения А, затем пленка А осушается обдуванием воздуха и наматывается на вал, а вода стекает в приемник, из которого через теплообменник (для охлаждения) подается обратно в цикл. Т-ра пленки А, равная при первом соприкосновении с водой 232°, через 30 сек. снизилась до 38°. Размеры желоба зависят от обрабатываемого материала и от желаемой ширины пленки, толщина которой менее 3,2 *мм*. Вместо наматывания на вал А можно также подавать в шприцмашину и формовать его в виде цилиндров. М. Пасманик

68779 П. Метод извлечения H_2S из природного газа. Миллер (Method of recovering H_2S from natural

gas. Miller Ernest B.) [Jefferson Lake Sulphur Co.]. Пат. США 2771964, 27.11.56

Процесс извлечения H_2S из природного газа контактированием с адсорбентом после предварительного отделения конденсирующихся углеводородов и водяного пара, в котором зоны, содержащие слой адсорбента делятся на три группы: *1*) адсорбции, *2*) регенерации и *3*) продувки. В каждой группе могут быть включены одна или несколько зон. В каждой зоне содержится не менее одного слоя адсорбента. Поток природного газа под высоким давлением поступает в группу *1*, где происходит адсорбция H_2S. В группу *2* под высоким давлением непрерывно подается горячий H_2S (часть которого непрерывно отводится из цикла) для испарения поглощенного газа, благодаря чему адсорбент регенерируется. В группу *3* под высоким давлением поступает часть очищ. природного газа (после группы *1*) для продувки и отделения последних следов H_2S. Газ после продувки соединяется с основным потоком природного газа и возвращается в группу *1*. Периодически зоны смещаются и направление потоков изменяется. М. Пасманик

68780 П. Разделение газовой смеси и извлечение этилена. Дейвисон (Separation and recovery of ethylene. Davison Joseph V.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2777305, 15.01.57

Для выделения этилена из газообразной смеси метана, этилена, этана, пропилена, пропана, более высоко кипящих углеводородов и H_2 смесь охлаждают, компримируют до 28 *кг/см²* и пропускают в фракционную колонну, в которой отделяются углеводороды, кипящие выше пропана. Остальная смесь поступает в теплообменник (Т), в котором несколько охлаждается через стенку протекающим холодным газом. Смесь осушают, пропуская через силикагель, этиленгликоль и т. п., и подают в Т, где за счет испарения C_2H_6 она охлаждается до +1,1°. В третьем Т охлаждают (через стенку) новую порцию газа, которая в свою очередь является хладогентом в 1-м Т. После 3-го Т газы выходят с т-рой —20° и поступают в Т 4, работающий за счет теплоты испарения углеводородов C_3 (теплопередача через стенку). Т-ра после него —28°. В Т 5 (испарение C_2H_6) достигается т-ра —46,7°. При этой т-ре газы поступают в деметанизатор. Т-ра в верхней его части —56,7°, в нижней части +46,7°. К погону, выходящему из верхней части деметанизатора, добавляют углеводороды C_3 и направляющих их в Т, работающие за счет испарения жидкого C_2H_6. Далее через коллектор смесь, состоящая в основном из углеводородов C_3, поступает в верхнюю часть деметанизатора. C_3 служат флегмой для охлаждения верха деметанизатора и, кроме того, абсорбируют углеводороды C_2 и C_3 так, что их можно удалить из нижней части деметанизатора в жидком виде. Эта фракция поступает в деэтанизатор. После прохода через редукционный вентиль давление снижается до 19,3 *кг/см²*. Т-ра в верхней части деэтанизатора —26°, в нижней +80°. Углеводороды C_2 из колонны поступают в следующий Т (за счет испарения жидких углеводородов C_3). Верхний погон отводится в коллектор при т-ре —28°. Часть его поступает в виде флегмы в верхнюю часть колонны для отгонки C_2H_6, остаток пропускают через редукционный вентиль, снижая давление до 11,9 *кг/см²*, и вводят в колонну для выделения этилена. Т-ра в верхней части ее —45,6°. Входящий этилен снова поступает в Т, работающий за счет испарения C_2H_6, и покидает его при т-ре —47,2°. Конденсат этилена возвращается в колонну в виде флегмы, а пары выводят из системы. М. Пасманик

68781 П. Производство синтез-газа. Гарбо (Manufacture of synthesis gas. Garbo Paul W.) [Hydrocarbon Research Inc.]. Пат. США 24148, 8.05.56

Патентуется высокотемпературный метод получения синтез-газа, состоящего из H_2 и CO, в результате р-ции между углеводородом (У) (напр., природным газом) и O_2-содержащим газом, в частности с чистым O_2. Указанные реагенты подаются в реакционную зону (РЗ), где поддерживается т-ра ≥ 1148° и давл. 14 *ати*. Тепло, выделяющееся в РЗ, передается массе твердых гранулированных частиц теплоносителя (Т), движущихся нисходящим потоком. Исходные в-ва (каждое в отдельности) непрерывно подогреваются в результате противоточного теплообмена (ТО) с частицами Т. Сначала с Т встречается O_2-содержащий газ, значительно снижая его т-ру (напр., до < 538°). Охлажд. Т встречается далее с У, нагревая его до сравнительно низкой т-ры. Этим предупреждается возможность разложения У. Масса Т при этом последовательно проходит через 1-ю и 2-ю нагревательные зоны. РЗ может не содержать гранулированных частиц, в этом случае она должна иметь возможно более низкое отношение внутренней поверхности к объему, при этом предотвращается образование свободного С. Продукты р-ции выходят из РЗ с высокой т-рой и нагревают массу Т в отдельной зоне. М. Павловский

68782 П. Способ получения ацетилена. Окада Хадзимэ, Мукайбо Такаси, Яманака Есио [Кокусаку парупу когё кабасуки кайся]. Японск. пат. 2283, 5.04.55

Для получения C_2H_2 на окиси, гидроокиси или карбонате металла, карбид которого при обработке водой дает C_2H_2, осаждается углерод. Для этого над соединением, смешанным с катализатором (К) (Ni на диатомите) при 300—700°, пропускается CO. Далее углерод, образовавшийся при превращении CO в CO_2, при 1200—1500° реагирует с соединением металла с образованием карбида, из которого получается C_2H_2 при пропускании водяного пара. К пористый; брикетируется введением небольшого кол-ва смолы. Пример. Смешивается 2,076 *г* К (Ni на диатомовой земле в соотношении 1 : 1) с 1,965 *г* $BaCO_3$; смесь загружается в кварцевую трубку. При 400° пропускается 2,1 *л/час* CO; степень разложения CO 69%. Затем трубка нагревается 1 час при 1300°; $BaCO_3$ на 80% превращается в карбид. После пропускания водяного пара с т-рой 100° получается C_2H_2 с выходом 99%. Когда т-ра снизится до 380°, К восстанавливают. Далее процесс периодически повторяется. Приведены примеры с использованием $CaCO_3$. Ю. Ермаков

68783 П. Извлечение и хранение ацетилена. Брейтмейер (Acetylene handling. Breitmayer Theodore) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2770323, 13.11.56

Для извлечения C_2H_2 (I) газы, содержащие I, вводятся в абсорбер, в который подается жидкий р-ритель (Р), в частности бутиролактон. Богатый I Р выводится из зоны абсорбции и вводится в зону десорбции, где I отделяется от Р. После десорбции I Р возвращают в систему для извлечения добавочного кол-ва I. Извлеченный в зоне десорбции I пропускают через последнюю колонну (К), имеющую устройства для контакта жидкости и пара. Низ К соединен с емкостью для хранения. В К I поднимается вверх, противотоком к опускающемуся вниз Р. Кол-во очищ. I, отводимого с верха К, регулируется по давлению наверху К. Рост давления вызывает увеличение кол-ва Р, подаваемого в К для абсорбции избытка I. Снижение давления вызывает уменьшение кол-ва подаваемого Р, что увеличивает кол-во I, уходящего сверху К. Богатый I Р выводится с низа К и хранится в указанной выше емкости. Описанная система менее опасна в отношении пожара, чем обычная система хранения I. Ю. Коган

68784 П. **Ингибиторы окисления — гуанидиламинодигидропиримидины. Ченисек, Томпсон** (Guanylamino dihydropyrimidines. Chenicek Joseph A., Thompson Ralph B.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2754183, 10.07.56

Предложено 2-(гуанидиламино)-4,5-дигидропиримидины, содержащие в положении N_1 по меньшей мере 1 углеводородный радикал, алкил или арил, применять в качестве ингибиторов окисления, добавляемых в кол-ве 0,006—1,0% для топлив. и смазочных масел, напр. топлив для турбореактивных двигателей. Указанные в-ва получают конденсацией при 50—200° α,β-непредельного кетона с дигуанидином, замещенным в N_1 фенилом, толилом или алкилом. Пример. 2-(*n*-толилгуанидиламино)-4,4,6-триметил - 4,5-дигидропиримидин получают при конденсации эквимолекулярных кол-в окиси мезитила и N_1-*n*-толилдигуанидина при 100° и при непрерывном удалении выделяющейся воды. Е. Покровская

68785 П. **Присадка к топливам и маслам, содержащая основную Ва-соль алкиларилсульфокислоты** (Oil-soluble derivatives of basic barium alkylated aryl sulphonates and lubricating and fuel oils containing same) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 732781, 29.06.55

В качестве присадки к углеводородным маслам и топливам предложен продукт взаимодействия CO_2 с основной Ва-солью алкиларилсульфокислоты, имеющей общую ф-лу: HO—BA—SO_3—R—(алкил)$_n$, где R — остаток ароматич. углеводорода бензола, толуола, ксилола и т. д., алкил — радикал, содержащий в цепи ⩾ 8 атомов С, и *n* — целое число ⩽ 5. Добавка к топливу и маслам других присадок не исключается. Е. Калайтан

68786 П. **Присадки к смазочным маслам. Дитрих, Мертенс, Веттер** (Zusätze für Schmiermittel. Dietrich Wilhelm, Mertens Hans-Joachim, Wetter Fritz) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 926680, 21.04.55; 21.04.55; 926681, 21.04.55 и 927819, 16.05.55

В качестве присадок к смазочн. маслам, повышающих способность смазки при больших давлениях, рекомендуется добавлять наряду с нитросоединениями, обработанные серой эфиры ненасыщенных к-т с одно- или многоатомным спиртом, ненасыщенные алкоголи или ароматич. углеводороды с непредельной боковой цепью. Пример: К маслу для трансмиссий добавляют (в %): обработанного серой бутилового эфира кротоновой к-ты, содержащего 28,8% S, 3,0; β-динитрофенола (I) 0,25; диэтиленгликольмонобутилового эфира в качестве р-рителя 1,5. Показатель нагрузки возрастает со 180 до 800. То же дает добавление 8 вес.% осерненного олеилового алкоголя (содержание S 17,3%) и 0,25% I или 5% осерненного стирола (S = = 23,5%) и 0,25% I. Б. Энглин

См. также: Общие вопросы нефтепереработки 66440, 68711, 68712. Химич. перераб. нефти. 66754, 66911, 68388. Переработка газов. 68726, 68734—68738, 68740. Горение в двигателях 66681, 66873—66877, 67131, 67434, 67972, 69138

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ГИДРОЛИЗНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редактор *А. П. Хованская*

68787. **Равновесные соотношения между относительной влажностью и влажностью древесины некоторых местных и иностранных пород. Хиггинс** (The equilibrium moisture contentrelative humidity relationships of selected native and foreign woods. Higgins Norman C.), Forest Prod. J., 1957, 7, № 10, 371—377 (англ.)

При изучении 12 видов древесины (Д), произрастающих на западе и юге США, в Мексике, Индии и др., были обнаружены значительные различия в равновесной влажности. В половине случаев Д имела точку насыщения волокна при влажности < 20%, а в некоторых случаях < 15%. Более низкая точка насыщения волокна совпадала обычно с более низкими значениями равновесной влажности. Средняя объемная усадка колебалась от 5,9% до 20,2%. Наиболее пологие кривые гистерезиса, указывающие на хорошую стабильность размеров в широких пределах изменения относительной влажности воздуха, имела Д западного кедра и пропитанная фенольными смолами Д южной желтой сосны. В последнем случае происходило значительное снижение равновесной влажности, объемной усадки и точки насыщения волокна. В. Высотская

68788. **Химический состав древесины. Волек** (Hemijski sastav drveta. Volek Ivan), Kemija u industriji, 1956, 5, № 11, 293—296 (сербо-хорв.)

68789. **Сорбция паров воды древесиной ели. Одинцов П. Н.,** LatvRSR Zinātņu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1958, № 2, 65—70 (рез. лат.)

Изучена сорбция водяных паров опилками 100-летней древесины (Д) ели. Опилки предварительно просеивали через сито с 900 *отв/см²*, экстрагировали спиртом, спирт удаляли бидистиллированной водой, опилки сушили до содержания 12,16% влаги, содержание золы 0,30%. Показано, что кол-во воды при набухании, измеренное по изменению размеров образцов Д, удовлетворительно совпадает с кол-вом воды, адсорбированной в точке насыщения. Уд. поверхность Д уменьшается по мере старения и составляет 288—218 *м²*. При старении Д объем капиллярной системы клеточных стенок уменьшается. Во время быстрого старения Д изотермы адсорбции и десорбции не дают нормальной петли гистерезиса. Уд. поверхность гемицеллюлоз в холоцеллюлозе в 2,8 раза и в Д в 2 раза больше, чем уд. поверхность целлюлозы. Это указывает на хим. связь между компонентами Д.

Из резюме автора

68790. **Химический состав ново-зеландской сосны *Pinus radiata*. II. Две альдобиуроновые кислоты из гемицеллюлоз. Браш, Уайз** (The chemistry of New Zealand grown Pinus radiata. II. Two aldobiuronic acids from the hemicelluloses. Brasch Donald J., Wise Louis E.), Tappi, 1956, 39, № 11, 768—774 (англ.)

Фракционированием сахарных к-т из кислотного гидролизата предварительно проэкстрагированной древесины *Pinus radiata*, D. Don. изолированы и идентифицированы две альдобиуроновые к-ты — к-та С, являющаяся 3-0-α-(4-0-метил-D-глюкуронозил)-α-D-ксилозой, и к-та D, являющаяся 2-0-α-(4-0-метил-D-глюкуронозил)-D-ксилозой. До сих пор в древесине многих хвойных и лиственных пород была найдена только к-та D. К-та С была найдена только в древесине морской сосны. К-ты идентифицированы хроматографич. методом в колоннах с гранулированной целлюлозой, исчерпывающим метилированием, восстановлением $LiAlH_4$, повторным деметилированием и кислотным гидролизом. Отдельные продукты гидролиза определены хроматографией на бумаге. При хроматографии применяли смесь р-рителей 1-бутанол, пиридин, вода (10 : 3 : 3); этилацетат, уксусная к-та, вода (9 : 2 : 2); этилацетат, уксусная к-та, муравьиная к-та, вода (18 : 3 : 1 : 4) и др. Проявителем при открытии сахаров применяли р-р солянокислого параанизидина в бутаноле. Уроновые к-ты имеют значение в биосинтезе сахаров. Увеличение содержания карбоксильных

групп способствует лучшему размолу целлюлозы. Часть I см. РЖХим, 1958, 33961. А. Закощиков

68791. **Изучение лигнино-углеводного комплекса. IV. Продукты омыления ацетилированного лигнино-ксиланового комплекса соломы пшеницы. Хаяси, Тати** (Hayashi Akira, Tachi Isamu), Нихон ногэй кагаку кайси. J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, 30, № 12, 791—795 (японск.)

Часть III см. РЖХим, 1958, 41116. Э. Т.

68792. **Определение дигидрокверцетина в древесине дугласовой пихты и западной лиственницы. Бартон, Гарднер** (Determination of dihydroquercetin in Douglas fir and Western larch wood. Barton G. M., Gardner J. A. F.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 2, 279—281 (англ.)

Предложен быстрый способ колориметрич. определения дигидрокверцетина (3,3′,4′,5,7-пентаоксифлаванона) (I) в древесине дугласовой пихты (ДП) и западной лиственницы (ЗЛ). К 2 *г* опилок ДП или ЗЛ прибавляют 50 *мл* воды, нагревают 1 час на кипящей водяной бане, декантируют через фильтр, повторяют эту операцию с 25 *мл* воды и дважды экстрагируют 15 *мл* воды по 30 мин., осадок промывают водой и дополняют экстракт до 100 *мл*. К 1 *мл* экстракта прибавляют 0,5 *г* просеянного Zn (30—40 меш) и смесь 2 *мл* ацетона (II) и 1 *мл* лед. CH_3COOH, размешивают 40 мин. при 65°, декантируют, остаток дважды промывают всего 10 *мл* II. К р-ру прибавляют 1 *мл* конц. HCl и добавляют II до 25 *мл*; максимум красновато-пурпурового окрашивания наступает через 5 мин. и сохраняется в ближайшие 10—15 мин. Плотность определяют электрофотометром. Калибровочную кривую получают восстановлением стандартных р-ров I (т. пл. 240—242°). Погрешность определения 1,41—1,84%. Содержащееся в ДП подобное лейкоантрацианину в-во дает такую же цветную р-цию, но не экстрагируется водой из древесины. Другие 3-оксифлаваноны, дающие ту же р-цию, не содержатся в ДП и содержатся в ничтожных кол-вах в ЗЛ. Ю. В.

68793. **Изменение морфологической структуры и свойств клеточных стенок волокон холоцеллюлозы и целлюлозы ели при термической обработке. Сергеева В. Н., Милютина С. В.**, Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1958, № 3, 3—5

Разрушение стенок древесного волокна (холоцеллюлозы, целлюлозы (Ц)) при натревании происходит ступенчато: в пределах 155—260° деструктируются в основном гемицеллюлозы и рыхлые места целлюлозных фибрилл; в пределах 280—285° Ц вторичного слоя, которая при 300° уже полностью разрушается. Ц камбиального слоя очень термостойка, и значительная часть ее остается не разрушенной и при 300°. Ц третичного слоя под действием высокой т-ры изменяется и становится устойчивой к дальнейшему нагреванию и к действию кислых гидролизующих реагентов. В кислых р-рах прогретые волокна холоцеллюлозы и Ц ели набухают сильнее, чем исходные непрогретые волокна. Максимально набухают волокна, прогретые при 260°, — толщина стенок холоцеллюлозного волокна увеличивается в 6,5 раза, а целлюлозного — в 3,7 раза. Трубочка третичного слоя извлекается из прогретых волокон. Из резюме авторов

68794. **Добыча живицы увеличивается. Передовая техника и технология подсочки леса. Пестров Г.**, Промысл. кооперация, 1958, № 5, 13

Рекомендуется внедрение прогрессивной технологии подсочки леса в артелях промысловой кооперации. Приведено описание этой технологии. А. Х.

68795. **Перенести очистку живицы от сора на канифольно-терпентинные заводы. Цейтлин Л. И.**, Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1958, № 4, 22—23

Очистка живицы от крупного сора на канифольно-терпентинных з-дах даст экономию ~ 140 руб. на 1 *т* перерабатываемой живицы. А. Х.

68796. **Скипидар, его получение и свойства.**— (Das Terpentinöl, seine Gewinnung und Eigenschaften.—), Riechstoffe und Aromen, 1958, 8, № 4, 97, 98, 100 (нем.)

Описана современная практика получения скипидара в США: насаждение хвойных, способы подсочки и получения живицы, очистка живицы и перегонка. Выход скипидара (С) ~ 20%, канифоли ~ 60—70%. Состав С из *Pinus caribaea* (в %): 75,6 α-пинена, 21,2 β-пинена и 3,2 хвостовой фракции (ХФ); С из *Pinus palustris* содержит (в %): 64,3 α-пинена, 31,8 β-пинена и 4,6 ХФ. Последние состоят из 2/5 моноциклич. углеводородов, прежде всего дипентена и терпинолена, ~ 1/5 терпеновых спиртов и фенолов, остальное — главным образом смесь простых и сложных эфиров. Ю. Вендельштейн

68797. **К вопросу о химическом составе скипидара из живицы ели обыкновенной** (*Picea excelsa* Zink). **Бардышев И. И., Черчес Х. А., Ухова Л. И.**, Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. н., Изв. АН БССР, Сер. физ.-техн. н., 1957, № 4, 159—162

Живицу ели растворяли в ацетоне. Выпавшие кристаллы смоляных к-т отделяли от маточника, из которого полностью отгоняли ацетон, а затем с водяным паром — скипидар (С) следующих констант: d_4^{20} 0,8695; $n^{20}D$ 1,4718 $[\alpha]D$ —18,8°, в пределах 156,2°—165,3° отгонялись 90 *мл*. В результате последующей фракционной перегонки С при 20 *мм* рт. ст. и флегмовым числе, равном 30, установлено, что С ели обыкновенной, кроме *l*-α-пинена, β-пинена, лимонена и дипентена, содержит также Δ^3-карен и *n*-цимол. Относительно большое содержание α- и β-пиненов в С (70%) показывает, что этот вид С является благоприятным сырьем для получения камфары, терпинеола и других хим. продуктов. А. Хованская

68798. **Исследование трициклического сесквитерпена, содержащегося в эфирном масле древесины** *Thujopsis dolabrata*. **Аикава, Танака** (Aikawa Teiichi, Tanaka Juntarô), Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1957, 8, № 4, 197—199 (японск.; рез. англ.)

Туйопсен, содержащийся в эфирном масле древесины *Thujopsis dolabrata*, очищен повторной фракционированной перегонкой. Физ. константы полученного масла: $[\alpha]D$ —97,8; d_4^{25} 0,9352; $n^{25}D$ 1,5025; MR 64,49 (MR вычисленная = 64,21). Исследования в ИК-свете и озонолиз показали, что продукт неоднороден и содержит изомер с экзоциклич. метиленом. Попытка разделения изомеров различными способами не привела к положительным результатам. Ю. Вендельштейн

68799. **Новый метод выделения левопимаровой кислоты из смесей смоляных кислот. Бардышев И. И., Черчес Х. А., Ухова Л. И.**, Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 3, 512—514

Разработан новый способ выделения левопимаровой к-ты (I) из смеси смоляных к-т, заключающийся в кристаллизации борниламиновых солей из спирта. Для получения солей смешивают эфирные р-ры аминов (чистый борниламин или его смесь с необорниламином) со смесью смоляных к-т. Выпавшие соли промывают на фильтре большими кол-вами серного эфира. На фильтре остается в основном борниламиновая соль I (с необорнилом образуется соль абиетиновой к-ты). Эту соль разлагают H_3BO_3 или 1%-ным водн. р-ром CH_3COOH с последующей (2—3 раза) перекристаллизацией из спирта. Константы выделенной I следующие: т. пл. 151,5—152°, $[\alpha]^{20}D$ —288° (в сп.), коэф. поглощения α при 272—273 *m*μ 19,6; при 218 *m*μ 08. А. Хованская

68800. **Хроматографическое исследование диспропорционированной канифоли. Лоблик, Лоренс** (Chromatographic investigation of disproportionated rosin. Loeblich Virginia M., Lawrence Ray V.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, **33**, № 7, 320—322 (англ.)

Показано, что метод хроматографирования на кремнекислоте (Ramsey L. L., Patterson W. I., J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1948, **31**, 441—452) применим для разделения абиетиновых и смоляных к-т, содержащихся в канифоли и в диспропорционированной канифоли. Канифоль диспропорционируют 3,5 часа нагреванием 500 *г* канифоли до 210° с 10 *г* 5%-ного Pd/C. При сравнении хроматограмм исходной и диспропорционированной канифоли установлено, что палюстриновая, *l*-абиетиновая, неоабиетиновая, правовращающие пимаровая и изопимаровая к-ты при диспропорционировании превращаются в дегидроабиетиновую (I), дигидро- (II) и тетрагидро- (III)-смоляные к-ты. I, II и III очищены через соли с циклогексиламином, охарактеризованы УФ-спектрами, кол-ва II и III в смеси определены лактонизацией.

С. Поддубная

68801. **Требования к защитной обработке строительной древесины. Путман** (How and what to specify in the preservative treatment of wood for buildings. Putman R. B.), Forest Prod. J., 1957, **7**, № 10, 360—362 (англ.)

Приведены основные группы антисептиков: креозот и р-ры, содержащие креозот, маслорастворимые антисептики (главным образом пентахлорфенол и нафтенат меди), водорастворимые препараты (соль Болидена, соль Вольмана, эрдалит и другие); а также таблица для выбора антисептиков при консервировании свай, балок, полов, дверей, оконных рам и других строительных деталей в целях защиты от разрушения грибками и насекомыми в жилых зданиях, заводских цехах, холодильниках и т. д.

Н. Рудакова

68802. **Применение консервированной древесины секвойи. Норум** (Treating redwood pays off. Norum Wallace A.), Wood Preserv. News, 1957, **35**, № 12, 14, 16 (англ.)

Установлено, что пропитка под давлением столбов из древесины различными препаратами увеличивает срок службы секвойи с 11 до 22, кедра с 8 до 22, пихты с 4 до 25 лет.

Н. Рудакова

68803. **Исследование старых японских древесин. XXII. Испытание старой древесины на стойкость к нескольким видам гнилостных грибов. Кохара, Окамото, Сигэмацу, Нагатомо** (Kohara Jiro, Okamoto Hajime, Shigematsu Yorio, Nagatomo Isamu), Нихон ринтаккайси, J. Japan Forest. Soc., 1956, **38**, № 6, 230—233 (японск.; рез. англ.)

Приведены результаты испытаний образцов старой древесины *Chamaecyparis obtusa* (см. предыдущее сообщение РЖХим, 1958, 63089) на стойкость к грибам *Trametes sanguinea* (растворяет лигнин), *Gloeophyllum subferrugineum* и *Formitopsis pinicola* (растворяют целлюлозу).

Э. Тукачинская

68804. **Пропитка ели. Мольруп** (Impraegnering af gran. Moldrup N.), Traeindustrien, 1957, **7**, № 6, 85—88 (датск.)

Рассмотрены современные методы консервирующей пропитки еловых стволов.

М. Н.

68805. **Консервирование древесины для морских сооружений. Брус** (Preservation of timber for maritime structures. Bruce Wm. E.), Dock and Harbour Authority, 1957, 38, № 446, 283—285 (англ.)

Деревянные морские сооружения (сваи, волнорезы, дамбы, мосты и т. д.) защищают в настоящее время от разрушения грибами и морскими точильщиками вместо пропитки креозотом обработкой медно-хромовыми и медно-хромово-мышьяковыми препаратами, пентахлорфенолом, р-ром креозота в каменноугольной смоле, арсенатом натрия, а также пропиткой в автоклаве муравьино-кислой медью, дубильной к-той с ацетатом меди и др.

Н. Рудакова

68806. **Влияние содержания фенола на фунгицидные свойства масла, полученного из каменноугольной смолы. Пападопол, Винтилэ, Петрикан** (Influenţa conţinutului de fenoli asupra valorii fungicide a uleiului de gudron de huilă. Papadopol E., Vintilă E., Petrican C.), An. Inst. cercetări şi experim. ind. lemn., 1954, № 14, 289—312 (рум.; рез. русск., франц.)

Исследованы образцы креозота (I) с различным содержанием фенола (II). Установлено, что наибольшей фунгицидной способностью обладает I, содержащий 4,4% II, затем I с 0 и 2,2% II и I с 6 и 12% II. При сопоставлении хим. свойств исследованных креозотов найдено, что его фунгицидные свойства определяются присутствием фракции с т. кип. 270—320°. Предлагается при классификации креозотов и приготовлении фунгицидных смесей для пропитки древесины основываться на содержании в них указанной фракции (которое не должно быть < 75—80%), а не на содержании фенолов. Продолжительность действия пропитки зависит от поглощенного древесиной кол-ва I (*кг/м*³).

Из резюме автора

68807. **Древесный сок как растворитель консервирующих солей при пропитке свежесрубленных стволов в различных вариациях. Гевекке** (Baumsaft als Lösungsmittel für Imprägniersalze bei der Tränkung von Mastenhölzern nach dem Trogsaug-, Kesseldrucks-aug — oder Stapelsaug-Verfahren. Gewecke Hermann), Holz Roh- und Werkstoff, 1957, **15**, № 10, 416—417 (нем.; рез. англ.)

Консервирующие соли (КС) растворяются в клеточном соке свежесрубленных сосновых и еловых стволов при пропитке по методу Бушери и вытесняются из древесины. Растворенные КС могут быть использованы повторно после добавки дополнительного кол-ва солей. Микологич. испытаниями, проведенными на образцах сосновой заболонной древесины, опровергнуто предположение о разрушении древесины белковыми соединениями и сахарами, присутствующими в древесном соке. Напр., при 0,3%-ной конц-ии КС и при заражении образцов *Polyporus vaporarius*, убыль веса образцов, пропитанных солями, растворенными в воде и в древесном соке, была одинакова. При заражении *Coniophora cerebella* убыль веса образцов, пропитанных водн. антисептиком, была больше, а *Lentinus squamosus* меньше, чем при пропитке антисептиком, растворенным в древесном соке. Повторное использование КС снижает в среднем на 50% затраты антисептика, расход воды составляет ~ 5% от требуемого при обычном способе пропитки.

Н. Рудакова

68808. **Ускоренный метод изучения защиты древесины от термитов. Лунд** (An accelerated wood-preservative termite study. Lund Anders E.), Forest Prod. J., 1957, **7**, № 10, 363—367 (англ.)

Определена предельная конц-ия антисептиков, обеспечивающая защиту древесины от разрушения термитами. Образцы сосновой заболони (19 × 19 × 50 *мм*) высушивали до постоянного веса и пропитывали под давл. 14 *кг/см*² в течение 2 час. р-рами солей Болидена, Вольмана («таналит»), комбинированным р-ром меднохромовой соли и $ZnCl_2$ конц-ии 0,25—4,00%. После взвешивания испытуемые образцы помещали в банки с увлажненной почвой, в которой находились термиты. Через 40 дней определяли степень разрушения насекомыми, убыль веса и уменьшение объема образ-

цов. Установлено, что предельная конц-ия солей Болидена и Вольмана лежит ~ 0,99 *кг/м³*, а смеси меднохромовой соли с $ZnCl_2$ ~ 8,01 *кг/м³*. Н. Рудакова

68809. **Осахаривание древесины. Холл, Сейман, Гаррис** (Wood saccharification. A summary statement. Hall J. A., Saeman J. F., Harris J. F.), Unasylva, 1956, 10, № 1, 7—16 (англ.)

Обзор (состав древесины, способы ее гидролиза разб. и конц. к-тами, основные и побочные продукты гидролиза). Библ. 56 назв. М. Шпунтова

68810. **Электролитическая очистка гидролизатов из древесины. Мидзугути, Мотои** (Mizuguchi Jun, Motoi Soichiro), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 1957, 60, № 4, 449—451 (японск.)

68811. **К характеристике сивушного масла, образующегося при сбраживании гидролизатов хлопковой шелухи. Назарова З. Н.**, Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 3, 465—471

Состав сивушного масла (СМ), отобранного при ректификации спирта, получаемого из хлопковой шелухи, существенно отличается от других образцов СМ и кубовых остатков повышенным содержанием фенолов (до 49% от неперегнанного сивушного масла) и оснований (4,18%) пиридинового и пиразинового рядов. Спиртов выделено 25% от веса СМ, к-т (свободных и в виде эф.) < 1%, карбонильных соединений (в основном фурфурол) 3,25%; нейтр. неомыляемых в-в 14,8%. Состав спиртов существенно не отличается от спирт. части других СМ и он зависит от места отбора его из перегонной колонны. Наибольшую ценность представляет масло с 4-й тарелки, содержащее до 62% изоамилового спирта. Приведены схема и методика разделения сивушного масла на компоненты. А. Хованская

68812. **Автоматизация гидролизного и сульфитно-спиртового производств. Кремлевский П. П.**, В сб.: Автоматиз. хим. и коксохим. произ-в. М., Металлургиздат, 1958, 131—146

Перечислены основные объекты автоматизации в гидролизной пром-сти и в сульфитно-спиртовой. Указаны пути и направление автоматизации. Приведена и описана аппаратура автоматич. контроля и регулирования, разработанная в отечественной гидролизной пром-сти. А. Х.

68813. **Перспективы производства ванилина из лигносульфонатов. Козлов А. И., Горшков И. И.**, Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1958, № 4, 24—25

Приведены размеры затрат на сырье и вспомогательные материалы на 1 *кг* ванилина при произ-ве его из: а) лигносульфонатов по усовершенствованной схеме ВНИИГС'а, б) при получении из древесных опилок (хвойных) и в) из щел. сульфатного лигнина. Отмечается экономич. целесообразность развития произ-ва ванилина преимущественно способом щел. окисления лигносульфонатов, позволяющим использовать неограниченные ресурсы отходов сульфитно-спирт. произ-ва. А. Х.

68814. **Технологические проблемы развития производства дрожжей на базе сульфитных щелоков. Винтер** (Technologische Entwicklungsprobleme bei der Verhefung von Sulfitzellstoffablaugen. Winter Rudolf), Chem. Technik, 1956, 8, № 3, 145—155 (нем.)

Рассмотрены аппараты для выращивания дрожжей, их сепарации и сушки. Отмечается технико-экономич. целесообразность использования отработанных сульфитных щелоков для произ-ва кормовых дрожжей. А. Колосова

68815. **Наш опыт освоения метода брожения с плавающей насадкой. Копанцев М. М.**, Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1958, № 4, 18—20

Приведена схема трехчленной батареи непрерывного сбраживания с жидкостным перемешиванием в головных чанах (Ч), а также характеристика работы бродильных Ч с плавающей насадкой. Показана необходимость создания интенсивного брожения в головных Ч за счет увеличения содержания дрожжеволокнистой массы в бродящей жидкости. В хвостовом Ч дображивание должно заканчиваться быстро, и в один хвостовой Ч может поступать сусло из нескольких головных. Обязателен непрерывный возврат дрожжеволокнистой массы из хвостового Ч, который необходимо оборудовать мешалкой. При правильной ее конструкции Ч может быть и с плоским днищем. Наилучшим способом поддержания высокой конц-ии дрожжеволокнистой массы в головных Ч является создание в них вращательного движения жидкости путем подачи сусла и дрожжеволокнистой массы по касательной через сопла, расположенные в нижней части Ч. Жидкостное перемешивание обеспечивает равномерность перемешивания, преждевременно не выдувается CO_2 и не происходит осаждения массы на дно Ч между воздушными трубками. Схему брожения с плавающей насадкой, как имеющую преимущества перед схемой периодич. брожения, рекомендуется использовать на спирт. гидролизных з-дах. Из резюме автора

68816. **Результаты внедрения флотационного способа выделения дрожжей. Назаров Н. А., Бажаева А. Н.**, Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1958, № 4, 15—17

При работе по новой схеме произ-ва дрожжей путем флотации установлено отсутствие надобности в использовании шайбовой воздухораспределительной системы в хвостовых чанах, ненужность станций фильтрации, первой группы сепараторов, насосов для подачи дрожжевого концентрата на сушилки, значительное сокращение кол-ва трубопроводов и запорной арматуры. В связи с демонтажем части технологич. оборудования значительно сократились расход электроэнергии, амортизационные отчисления, затраты на текущий ремонт оборудования, освободились производственные площади, что привело к снижению себестоимости дрожжей. Качество дрожжей улучшилось. Состав дрожжей, полученный в процентах, следующий: сухого в-ва 91,9; влаги 8,1; азота 8,1; общего белка 50,8; витамина B_2 41,0 *мкг/г*; витамина B_6 35,8 *мкг/г*, витамина B_{12} 0,04 *мкг/г*. А. Х.

68817. **К вопросу о развитии производства кормовых дрожжей. Фишер П. Н.**, Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1958, № 4, 4—8

Приведены сырьевые ресурсы (древесные отходы деревообрабатывающей пром-сти, древесные отходы лесной пром-сти, отходы с. х.) для произ-ва кормовых дрожжей и современная технология их произ-ва. А. Х.

68818. **Природа и некоторые свойства дрожжей, сорбирующихся волокнами целлюлозы. Калюжный М. Я., Болондзь Г. В.**, Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1958, № 4, 11—14

Испытаны новые культуры дрожжей (Д), выведенные из проб сусла и бражки различных сульфитно-спирт. з-дов. Установлено, что группу сорбирующих форм составляют представители различных видов и родов семейств сахаромицетов, ускоренно или слабо сбраживающих галактозу и совсем не сбраживающих ее. При сбраживании обычных щелоков повышенный выход спирта дают чистые культуры: Светогорская-1 и Светогорская-20; Приозерская-4; Балахнинская-7, а также культуры Неманская-2 и Сясь-4, относящиеся к роду *Zigofabospora*. 2 последние культуры дают высокий выход спирта и на упаренных щелоках. Р. А.

68819. **Новое оборудование в производстве кормовых дрожжей. Яковенко А. З.**, Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1958, № 4, 30—32

Обзор. Библ. 2 назв.

68820. **Заводские испытания дрожжевых сепараторов. Слуцкин Р. Л., Лешук А. Е., Мусиенко И. М.**, Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1958, № 4, 17—18

Испытаны пять шведских дрожжевых сепараторов системы де Лаваля с номинальной производительностью 35 *м³/час*, два из которых установлены в спирт. цехе, три в дрожжевом. Номинальная производительность сепаратора де Лаваля 35 *м³/час* получена при испытании его на воде; в условиях эксплуатации на красноярском гидролизном з-де оптимальные нагрузки оказались следующими: на бражке спирт. цеха 25—28 *м³/час*; на бражке дрожжевого цеха: на 1-й сепарации 33—35 *м³/час*; на 2-й сепарации 20—25 *м³/час*; на концентрировании 13—17 *м³/час*. Установлено, что наибольший эффект сепаратор де Лаваля может дать в дрожжевом цехе. Из резюме авторов

68821. **Получение фурфурола из отходов переработки винограда. Идальго** (Beneficio de furfural a partir de subproductos del viñedo. Hidalgo Luis). Bol. Inst. nac. invest. agron., 1957, **17**, № 36, 55—58 (исп.)

Рассмотрена возможность получения фурфурола (Ф) из виноградных выжимок, особенно из косточек, содержащих 5—6% Ф, а после обезжиривания — до 10%. Разрабатывается комплексный метод получения спирта, Ф, винных к-т и косточкового масла. Получаемый Ф имеет уд. в. 1,158, отличается малой зольностью, 95% может быть отогнано в пределах 147—167,8°. З. Бобырь

68822 П. **Способ повышения точки размягчения сосновой смолы. Юханссон** (Sätt att höja mjukningspunkten hos tallbeck. Johansson S. J. L.) [AB Statens Skogsindustrier]. Шведск. пат. 158096, 12.03.57

Смолу при 180—250° обрабатывают алюминиевыми солями летучих к-т, напр. $AlCl_3$; после прекращения выделения газа из смолы натрев продолжают до тех пор, пока не будет достигнута заданная повышенная т-ра размягчения. М. Нагорский

68823 П. **Способ консервирования древесины. Мурен, Сентервалль** (Sätt att konservera trä. Morén R. E., Centerwall K. B. S.) [Mo och Domsjö AB, K. B. S. Centerwall]. Шведск. пат. 157302, 18.12.56

Для пропитки древесины в р-ры, дисперсии или эмульсии инсектицидов и (или) фунгицидов добавляют водн. р-р полиалкиленгликоля (I) или его низших эфиров. При этом консервирующие средства одновременно могут содержать в-ва, способные снижать поверхностное натяжение, а также клей или другие связующие в-ва. Пример. Доски на лесопильном з-де после распиловки непрерывно опрыскивают 1%-ным р-ром пентахлорфенолята натрия в целях устранения появления синевы при сушке и хранении леса. В этом р-ре полезно присутствие 0,25% I с мол. в. ~ 4000. Р-р приготовляют добавлением 5 *кг* пентахлорфенолята натрия к водн. р-ру, содержащему 1,25 *кг* I. Когда фенолят полностью растворится, полученный р-р разбавляют до объема в 500 *л*. I способствует растворению фенолята и, кроме того, понижая поверхностное натяжение р-ра, облегчает проникновение жидкости в дерево. В то же время I способствует фиксированию в дереве пропитывающих в-в. М. Нагорский

68824 П. **Способ получения и формования солей, консервирующих дерево. Даймлер, Лоренц** (Verfahren zur Herstellung von Formlingen aus Holzschutzsalzen. Daimler Karl, Lorenz Victor) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 955551, 3.01.57

Для получения в формованном виде солей, обладающих фунгицидными и (или) инсектицидными свойствами, смешивают такую соль или смеси солей, напр. NH_4F, NaF, кремнефторидов и т. п., с более 50% неорганич. соли амидосульфокислоты (I) или смеси I и имидосульфокислоты, в частности неочищ. NH_4-соли I, и с наполнителями (до 10%), придающими твердость, напр. стеклянной ватой; нагревают смесь и пропускают ее через вальцы под давлением при 50—150°. К указанной смеси можно добавлять небольшие кол-ва мочевины (II). Полученными формованными солями заполняют полые пространства в строительных сооружениях, особенно деревянных. Примеры. К 85 ч. неочищ. NH_4-соли I (полученной р-цией стехиометрич. кол-в газообразных сухих NH_3 и SO_3), расплавленной при 80—90°, прибавляют 15 ч. NaF и вальцуют при ~ 50°, после охлаждения получают стекловидную массу. К указанным ингредиентам добавляют 5 ч. стеклянной ваты и получают продукт с повышенной прочностью к разрыву. Аналогично получают формованные массы из 75 ч. NH_4-соли, 1,5 ч. II и 20 ч. NaF (при 100°); из 80 ч. Na-соли I и 20 ч. H_3BO_3 (при 130°). Более прочные изделия получают запрессовыванием мешковины между слоями (~ 4 *мм*) расплавленных солей. Ю. Вендельштейн

68825 П. **Консервирующее вещество для древесины. Цубои** (Tsuboi Eitaro). Японск. пат. 3146, 26.04.56

Смесь (в вес. ч.) креозотового масла 100, анионного поверхностноактивного в-ва (ПВ) 5—10, неионного ПВ 2,2 и жирных к-т 6 эмульгируют добавлением 104—109 ч. воды при перемешивании. Э. Тукачинская

68826 П. **Консервирующие вещества для древесины. Адати** (Adachi Joji). Японск. пат. 7244, 10.10.55

Кислую подсмольную воду, полученную при перегонке пнёвого осмола, нейтрализуют NaOH до pH 7,0—7,2 и смешивают с NaF и Na_3AsO_3. Полученный р-р доводят до pH 7,0—7,2 и прибавляют небольшое кол-во Na-динитрофенола. Э. Тукачинская

68827 П. **Получение пентоз из целлюлозных материалов. Элиан, Ле-Пенгль** (Production of pentoses from cellulosic materials. Elian John, Le Pingle Marcel). Пат. США 2734836, 14.02.56

Целлюлозные материалы (древесина, солома, багасса), содержащие пентозаны, обрабатывают непрерывно в автоклаве при 80—120° протекающим через автоклав р-ром органич. к-ты (напр., уксусной), имеющим pH 2—4. Экстракт, содержащий пентозы (П), нейтрализуют (известью) и выпаривают досуха. П извлекают из сухого остатка. Все эти операции образуют замкнутый цикл. Остаток после гидролиза переносят в другой автоклав, где подвергают окончательному вымыванию П с помощью разб. пентозных экстрактов, получаемых в конце промывки. Экстракты из второго аппарата перерабатывают так же, как и получаемые в первой части процесса. Для извлечения П из сухого экстракта рекомендуется разб. этиловый спирт. При выпаривании спирт регенерируют, очищ. П получают в виде порошка. При переработке экстракта на фурфурол к экстракту добавляют небольшое кол-во H_2SO_4, образующийся фурфурол непосредственно отгоняется. Остаток после извлечения пентозанов пригоден весь для получения целлюлозы. Достоинством метода является малое кол-во воды, применяемой при получении П, экстракт получается в кол-ве 1,5—3 *кг* на 1 *кг* исходного материала, CH_3COOH до 10 *см³* на 1 *л*. Часть добавляемой к-ты расходуют на нейтр-цию золы. Приведена схема и дано ее описание. А. Закощиков

68828 П. **Обработка лигнина перед окислением. Оива, Касима** (Oiwa Saiichi, Kashima Hiroshi) [Дзайдан ходзин ногути кэнкюсё]. Японск. пат. 7068, 3.10.55

Перед окислением лигнина окисью металла (напр., HgO) его обрабатывали $SOCl_2$ или SO_2Cl_2, которые мо-

гут содержать небольшие кол-ва S_2Cl_2 (или не содержать его). Э. Тукачинская

См. также: Получение и очистка летучих к-т 68328, 68329. Формальдегид, электронный спектр 66534. Применение сосновой смолы для изготовления регенерата 69320. Пирокатехин из смесей двухатомных фенолов 68376. Терпены: перегруппировки и окисление дитерпенов 67616. Производные абиетиновой к-ты 67719. Цимол и его использование 68302. Получение норкамфоры 68365. *Симм*-гомопиновая к-та 68367. Получение смеси изомеров цимола 68369. Гидролиз углеводов 69637. Р-ция пентоз с антроном 67352

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор *А. А. Зиновьев*

68829. **Технология жиров. Мартинес-Морено** (Grasas. Martínez Moreno J. M.), Ion, 1958, **18**, № 200, 186—190 (исп.)

Обзор.

68830. **О качестве горчичного сырья в юго-восточных районах Советского Союза. Воскресенская Г. С., Геворкянц С. А.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 3, 8—11

Изложены результаты анализа горчичного сырья урожая 1955 г. из 205 колхозов Сталинградской, Саратовской и Балашовской областей — основных поставщиков этого сырья. Дан ряд рекомендаций по улучшению качества горчицы. Подчеркивается необходимость разработки метода быстрого определения содержания аллилового масла в семенах горчицы для практич. разделения сырья по качеству при приемке. М. Землянухина

68831. **Хранение высокомасличных семян подсолнечника. Юскевич Т. И.** В сб.: В борьбе за техн. прогресс. № 2. Краснодар, «Сов. Кубань», 1957, 5—9

Исследованиям проб высокомасличных семян подсолнечника в лаборатории МЭЗа Краснодарского масложиркомбината установлено, что биологич. процессы в высокомасличных семенах (масличность на абс. сухое в-во 43—44% с влажностью до 7—7,5%) протекают замедленно. Повышенная влажность оказывает большое влияние на интенсивность всех физиологич. процессов и приводит к самосогреванию семян. Семена необходимо хранить с влажностью ⩽ 7—7,5%. Ввиду того, что основная масса семян поступает в первые месяцы заготовок, необходимо быстро снижать влажность до оптимальной с обязательным охлаждением их перед закладкой на длительное хранение. М. Землянухина

68832. **Влияние степени созревания рапсовых семян на стабильность масла. Рутковский, Макус** (Einfluss des Reifungsgrades der Rapssamen auf die Stabilität des Öles. Rutkowski A., Makus Z.), Oléagineux, 1958, **13**, № 1, 203—205 (нем.; рез. франц.)

Исследованием семян рапса различной стадии зрелости установлено, что активность липазы уменьшается в течение созревания семян (от 16 дней до сбора — до полной спелости) в 2,4 раза и находится в обратной связи с содержанием в них сухих в-в. Параллельно с этим повышается стабильность рапсового масла и содержание в нем токоферолов (с 31,4 до 44,6 *мг*%) при уменьшении кол-ва хлорофилла (с 40,4 до 0,3 *мг*%). В незрелых семенах рапса при 5-месячном хранении значительно больше возрастают кислотные и перекисные числа содержащегося в них масла, чем в семенах технич. и полной зрелости. А. Емельянов

68833. **Фильтрация — экстракция кунжутных семян на батарейной установке. Грейси, Д'Акуин, Паредес, Викс** (Filtration-extraction of sesame seed on a bench scale. Graci A. V., Jr, D'Aquin E. L., Paredes M. L., Vix H. L. E.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, **33**, № 12, 645—650 (англ.)

Установлено, что для обработки кунжутных семян может быть применен процесс фильтрации — экстракции на батарейной установке. Рекомендуются следующие условия для подготовки семян к экстракции: дробление на пятивалковой установке до содержания в раздробленном материале ⩽ 2 вес. % частиц, не проходящих через сито 20 меш, и ⩾50 вес.% частиц, проходящих через сито 300 меш (предварительная сушка семян до содержания влаги 1,5—2,5% увеличивает производительность и степень измельчения на тех же установках); предварительный нагрев до 76,7—82,2°; увлажнение до 16—18%; брикетирование, происходящее при сушке при 107,2—110° (до окончательного содержания влаги в материале 7—9%) в течение 30 мин; материал становится рассыпчатым в процессе охлаждения с испарением при 54,4° и имеет окончательное содержание влаги перед экстракцией 5—7%. Экстракция проводится при перемешивании в течение 45—60 мин. (отношение кол-ва р-рителя к сырью 1,7—1,0), затем следуют три промывки. Толщина хлопьев сырья 44,5—50,8 *мм*; т-ра экстракции 54,4°. Е. Киселева

68834. **Характеристика оливковых масел Марокко. Туболь** (Caratteristische degli olii di oliva marocchini — Raccolta 1956—1957. Toubol V.), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1958, **35**, № 4, 114—116 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Исследованы 17 образцов оливкового масла с высоким йодным числом (ЙЧ) из различных провинций Марокко. В годы с малым кол-вом осадков ЙЧ масел выше, чем во влажные годы. Все изученные масла давали отрицательную тетрабромидную пробу. А. Верещагин

68835. **Исследование жирного масла** *Silybum marianum* Gaertn. **Пигулевский Г. В., Рзаева С. Б.**, Ж. прикл. химии, 1958, **31**, № 3, 504—506

Жирное масло (М), полученное из семян кангала, *S. marianum* Gaertn. (собранных в конце июля в Мильских степях Азербайджана), холодным прессованием с последующей экстракцией жмыхов эфиром (выход 26%) имеет: d_4^{20} 0,9134, кислотное число 3,4, число омыления 195,5, йодное число по Гюблю 113, родановое число 82,2, неомыляемых 0,7%. Смесь жирных к-т М содержит 17,8% стеариновой к-ты, а также линолевую и олеиновую к-ты. Анализ структуры триглицеридов показал, что одним из компонентов М является триолеин. Природа других триглицеридов не установлена. Н. Любошиц

68836. **Исследование жирного масла семян аниса. Ранков, Чобанов, Загорский** (Изследвания върху глицеридното масло от семената на анасона (*Pimpinella anisum* L.). Ранков Г., Чобанов Д., Загорский Г.), Изв. хим. ин-т, Бълг. АН, 1957, **5**, 267—272 (болг.; рез. русск., нем.)

Выход масла (М), полученного из семян аниса [после удаления эфирного масла (2,1%) перегонкой с паром и высушивания при 100°, а затем при 70—80° (в вакуум-сушилке) до содержания влаги 1%] при экстракции петр. эфиром 23,5% (от веса семян). М жидкое до —10°, темно-зеленого цвета и имеет $n^{30}D$ 1,4737, кислотное число (КЧ) 7,1, число омыления 185, йодное число (ЙЧ) (Кауфман) 98,3, родановое число (РЧ) 77,0, гексабромное число (ГЧ) 0, число Рейхерта — Мейссля 1,65, неомыляемых 3,5, жирных к-т 88%. Смесь жирных к-т имеет $n^{30}D$ 1,4650, КЧ 213, ЙЧ (Кауфман) 99,0 ГЧ 0, средний мол. в. 263,4 и

содержит (в %) петрозелиновой к-ты 17,5, олеиновой 43,5, линолевой 25,0, насыщ. к-т по Кауфману 14,0, по Твитчелю 12,5. Состав М указывает на его пригодность для получения мыла. Н. Любошиц

68837. **Каталитическая изомеризация растительных масел. Челиковский, Кунертова** (Katalytická konjugace rostlinných olejů. Čelikovský Jaroslav, Kunertová Františka), Chem. průmysl, 1957, 7, № 7, 381—385 (чешск.; рез. русск., англ.)

Исследовали условия каталитич. изомеризации льняного масла и полученных из него метиловых эфиров к-т, приводящей к возникновению к-т с сопряженными двойными связями. Катализатором служил никель, полученный осаждением сернокислого никеля содой и последующим восстановлением высушенного осадка водородом. Приготовленный таким образом катализатор содержал 35% Ni и 6% S. Изомеризацию проводили в атмосфере N_2 при постоянном перемешивании реакционной смеси, конц-ии катализатора 1—4% (в пересчете на никель к весу взятого масла), т-ре 130—200°, в течение 5—120 мин. Установлено, что оптимальными условиями изомеризации являются: кол-во катализатора 2%, 180°, время р-ции 1 час. При этих условиях за час образуется примерно 40% изомеров с сопряженными связями. Установлено, что активность катализатора после каждого его употребления понижается. Ю. Ромаков

68838. **Определение осадка в неочищенном льняном масле по методу М. В. В. (Methode Belge Baasrode). Бертран, Дельво** (La détermination des foots dans l'huile de lin brute par la méthode M. B. B. Bertrand J., Delvaux E.), Oléagineux, 1958, 13, № 1, 75—77 (франц.)

200 *мл* однородной пробы масла смешивают с 1,4 *мл* HNO_3 (3 объема H_2O на 1 объем 65%-ной HNO_3) в течение 30 мин. в аппарате Вагнера при 32 об/мин и 25°. Охлаждают до 15—17° и центрифугируют 100 *мл* в течение 30 мин. со скоростью 1500 об/мин (т-ра 15—17°). Немедленно отсчитывают объем осадка, который пересчитывают на безводн. масло. Неочищ. льняное масло содержит > 1—1,5% осадка, рафинированное 0,0. Метод применяется в Бельгии для расчета с поставщиками; установлена скидка с цены при содержании в масле > 3% осадка. А. Емельянов

68839. **Быстрое определение йодного числа жиров. Покорный** (Rychlé stanovení jodového čísla tuků. Pokorný Jan), Průmysl potravin, 1957, 8, № 9, 491—492 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Приведены результаты изучения влияния уксуснокислой ртути при определении йодного числа по методам Ганууса и Розенмунда — Кунгена. Установлено, что уксуснокислая ртуть не только ускоряет р-цию, но и немного повышает результаты (при методе Розенмунда — Кунгена более 1%). Ю. Ромаков

68840. **Определение насыщенных жирных кислот в жирах, маслах и метиловых эфирах. Кюммел** (Direct determination of saturated fatty acids in fats, oils, and methyl esters. Kuemmel D. F.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1958, 35, № 1, 41—45 (англ.)

Весовой метод непосредственного определения насыщ. жирных к-т в жирах, маслах и метиловых эфирах включает метанолиз триглицеридов с последующим окислением $KMnO_4$ ненасыщ. метиловых эфиров, удаление кислых продуктов окисления щел. промывкой и взвешивание выделенных насыщ. метиловых эфиров. Метод дает хорошие результаты для к-т $\geqslant$ 16 атомами С и неприменим к маслам, содержащим большое кол-во насыщ. к-т с $\leqslant$ 14 атомами С. Г. Молдованская

68841. **Хроматографический анализ смесей моно-, ди- и триглицеридов стеариновой к-ты, содержащих минеральное масло. Равин, Мейер, Хигути** (Chromatographic analysis of mixtures of mono-, di-, and tristearin containing mineral oil. Ravin Louis J., Meyer Robert J., Higuchi Takeru), J. Amer Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 6, 261—263 (англ.)

Для хроматографич. анализа применяют колонку длиной 45 *см*, адсорбент — измельченный силикагель (200 меш). Колич. определение компонентов смеси производят после элюирования их, которое ведут в следующем порядке: минер. масло (р-ритель 16%-ный р-р изопропанола в изооктане), тристеарин (изопропиловый эфир), дистеарин (смесь 70% диэтилового эфира и 30% изооктана), моностеарин (20%-ный р-р этанола в изопропиловом эфире). Вместо изооктана можно использовать очищ. петр. эфир (40—60°). С использованием 30%- и 60%-ных р-ров диэтилового эфира в петр. эфире разделена смесь тристеарина с дистеарином. Сравнение результатов хроматографич. анализа с данными хим. анализа искусств. смесей глицеридов с минер. маслом показало, что хроматографич. анализ дает достаточную точность. В. Зрелов

68842. **Инерционный непрерывно действующий фильтр для растительного масла. Спинов** (Filtrul de inertie cu actiune continuă pentru'ulei. Spinov R. I.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 7, 20—21 (рум.)

Дана схема и кратко описана работа инерционного непрерывно действующего фильтра для подсолнечного и других растительных масел с площадью фильтрации в 9 *м*² и производительностью 2,7 *т/час* на маслобойно-жировом комбинате в г. Запорожье. А. Марин

68843. **Влияние содержания гидрофильных веществ в подсолнечном масле на величину отходов при гидратации. Вишнепольская Ф. А.** Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, 1957, вып. 17, 165—168

Изучена зависимость величины потерь неочищ. жира при гидратации подсолнечного масла (шнекпрессового и экстракционного) от содержания в нем гидрофильных в-в. Режим гидратации опытных партий масла (с кислотным числом 0,64—2,95) в заводских условиях: нагрев масла до 45—46°, перемешивание мешалкой (70 об/мин), гидратация водой (2—3% для шнекпрессового и 3—4% для экстракционного масла) в течение 25—20 мин., отстой 1,5—2 часа. Содержание фосфатидов в гидратированном масле 0,02—0,04%. Установлено наличие линейной зависимости процента отхода жира при гидратации (y) от процентного содержания гидрофильных в-в в исходном масле (z) и выведены соответствующие эмпирич. ф-лы: $y = 1{,}85z$ (для шнекпрессового масла) и $y = 1{,}70z$ (для экстракционного масла). Г. Фрид

68844. **Хайдерабадские земли для отбеливания растительных масел. Часть II. Джоши, Салеторе, Захир** (Hyderabad earths for bleaching vegetable oils: part II. Joshi S. S., Saletore S. A., Zaheer S. H.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, A16, № 4, 179—180 (англ.)

Найдено, что хорошими отбеливающими свойствами обладают земли из Korvi и Chimi-idlai. Остальные обладают менее ценными качествами из-за большого наличия гравия и песка. Активирование земель с помощью HCl дает лучшие результаты, чем с H_2SO_4, но применение последней в кол-ве 37—40% к весу земли также дает хорошо активированную землю. Часть I см. РЖХим, 1955, 25170. Г. Молдованская

68845. **Влияние методов нейтрализации и отбелки на извлечение стеринов из рапсового масла. Невя-**

домский (The influence of neutralisation and bleaching methods on the removal of sterols from the rape oil. Niewiadomski H.), Oléagineux 1958, 13, № 1, 175—177 (англ.; рез. франц.)

При щел. нейтр-ции (р-р NaOH 5—18° Bé) с предварительной гидратацией (Г) и без Г, с водносолевой и без водносолевой подкладки, наибольшее кол-во стеринов (С) (12,8% от кол-ва их в неочищ. рапсовом масле) переходит в соапсток при нейтр-ции масла без Г р-ром щелочи, крепостью 18° Bé. Однако при такой конц-ии наблюдают и наибольшие потери нейтр. жира (4,7%). Г несколько уменьшает содержание С в соапстоке. Обработка масла отбельными землями оказывает большое влияние на превращение С в соединения, не реагирующие с дигитонином и лишь в небольшом кол-ве извлекают С из масла. А. Емельянов

68846. **Рафинация и гидратация масла непрерывным методом. Морозова А. Ф.** В сб.: В борьбе за техн. прогресс. № 2. Краснодар, «Сов. Кубань», 1957, 16—20

Приведена схема непрерывной установки для гидратации и рафинации масла, смонтированной на Краснодарском гидрогенизационном з-де, для чего было использовано существующее оборудование для периодич. рафинации. Пуск гидратационной установки дал возможность более стабильно вести процесс непрерывной рафинации и улучшил качество выпускаемого масла. Производительность цеха возросла на 20—27%. М. Землянухина

68847. **Непрерывная рафинация жиров с применением центробежных сепараторов. Левит М. С.,** Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, 1957, вып. 17, 91—106

Приведены результаты, полученные в процессе освоения технологич. режимов непрерывной рафинации светлых масел и саломаса р-рами NaOH и Na_2CO_3 на установках, оборудованных центробежными сепараторами. Режим гидратации: т-ра 65° для подсолнечного и 70—72° для соевого масла; кол-во воды 2,5—3,5% к весу масла. Режим нейтр-ции: конц-ия щелочи 130—150 *г/л* для низкокислотных масел и 200 *г/л* для высококислотных масел. При избытке щелочи указанных конц-ий на 10—20% и при указанных т-рах нейтр-ции содержание мыла в нейтр. жире ⩽0,18%. При нормальной работе сепаратора отношение нейтр. жира к жирным к-там в соапстоке в среднем 1 : 2. При избытке Na_2CO_3 против теоретич. в 110% и 95° может быть достигнута кислотность нейтр. жира 0,25. При нейтр-ции р-ром, содержащим NaOH и Na_2CO_3, наилучшие результаты получены при содержании в р-ре 22,6% Na_2CO_3 и избытке его в 25%. В этом случае не происходило омыления нейтр. жира, а содержание мыла в нем доведено до 0,06% при отношении нейтр. жира к жирным к-там в соапстоке 1 : 1,8. Безвозвратные потери жира с промывными водами 15 *г* на 1 *т* жира. Приведены принципиальная схема установки, оборудованной центробежными сепараторами, и описание всех стадий технологич. процесса рафинации на этой установке. Г. Фрид

68848. **Стерины и жирные спирты японского таллового масла. Ито** (Ito Shunsuke), Нихон дайгаку когаку кэнкюсё ихо, I. Res. Inst. Technol, Nihon Univ., 1956, № 13, 114—116 (японск.; рез. англ.)

Из неомыляемых японского таллового масла (*Pinus densiflora*) выделены путем перекристаллизации производных β-ситостерин, α_1-ситостерин, α_2-ситостерин и р-цией Либерман-Бурхарда β-ситостанол. Выделен другой компонент таллового масла, имеющий спирт. характер, что определено по продуктам его окисления. Из резюме автора

68849. **Получение жира из вываренной кости промывкой в моечном барабане и центрифугированием. Осадчая Н. П., Плущевская Н. Н., Раввина Х. А., Лернер Ш. Ш., Шунькова Э. С., Золотов Н. П., Бабаев В. Д., Заяс Ю.** Сб. студ. работ. Моск. технол. ин-т мясн. и молочн. пром-сти, 1958, вып. 5, 14—15

Изложены результаты проведенной на Ленинградском мясокомбинате им. С. М. Кирова работы по сравнению выходов жира, получаемого из вываренной кости методом предварительной промывки ее в горизонтальных перфорированных барабанах непрерывного действия теплой или холодной водой с последующим центрифугированием, что увеличивает выход жира в три раза и обеспечивает хорошее качество технич. продукта. М. Землянухина

68850. **Изучение химического состава внутреннего жира гуся. Рожкова З. И.,** Сб. студ. работ Моск. технол. ин-т мясн. и молочн. пром-сти, 1958, вып. 5, 31—34

Найдено, что жир, вытопленный из измельченного жиросырья [содержание жира 94,48% (определено экстракцией эфиром); содержание воды 4,15% (определено азеотропной отгонкой с изоамиловым спиртом)], имеет кислотное число 2,15, число омыления 198,0, йодное число (пиридиндибромсульфатным методом) 80,65, родановое число 64,40. Состав жирных к-т (в %): насыщ. 25,3, олеиновая и другие мононенасыщ. к-ты 55,9, линолевая и другие диненасыщ. к-ты 18,8. Н. Любошиц

68851. **Определение качества свиного жира спектроскопическим методом. Кауфман, Тиме, Фольберт** (Qualitätsbeurteilung von Schmalz auf spektroskopischer Grundlage. Kaufmann H. P., Thieme J. G., Volbert F.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 12, 1037—1046 1047—1048 (нем.)

Предложено применение УФ-спектров для оценки свиного жира (Ж) при различных способах его обработки и условиях хранения. Разработанный дифференциальный метод основан на аддитивности экстинкции *E* (1%, 1 *см*) смеси двух не взаимодействующих в-в. Для каждой длины волны из величины *E* (1%, 1 *см*) обработанного или подвергнувшегося изменению ($E_{обр}$) Ж вычитают *E* (1%, 1 *см*) исходного ($E_{исх}$) Ж. По $\lg(E_{обр} - E_{исх})$, как ординате, и длине волны, как абсциссе, строят дифференциальные кривые (ДК), характеризующие вновь образовавшиеся при обработке Ж в-ва (продукты окисления, изомеризации, возникновения сопряженных двойных связей). Данные приведены в виде таблиц и графиков. Г. Шураев

68852. **Обнаружение гидрированных масел в молочном жире посредством определения содержания изоолеиновых кислот. Нараянан, Картха** (A tentative method for the detection of hydrogenated oils in ghee by the estimation of iso-oleic acid content. Narayanan R., Kartha A. R.), J. Scient. and Industr. Res. 1955, (B—C) 14, № 10, B544—B546 (англ.)

Содержание изоолеиновых к-т (ИК) определялось на основании иодных чисел (ИЧ) твердых к-т, выделенных спирто-свинцовым методом. Определено содержание ИК (3—5%) и ИЧ (7—10) у различных образцов молочного жира и у гидрированных масел (ГМ) (содержание ИК 17—32%, ИЧ 39—52). В смесях молочного жира и ГМ найденное содержание ИК хорошо согласовывалось с подсчитанным при кол-ве ГМ 15% и хуже при содержании ГМ 30—45%. Показано, что если анализируемый молочный жир содержит ⩾5% ИК или ИЧ твердых к-т ⩾ 12, то он содержит примесь ГМ. Рекомендуется проверить метод на большем кол-ве образцов для установления пределов ИЧ твердых к-т и конц-ии ИК. О. С

68853. **Витамин А рыбьих жиров. II. Методы определения. Единицы измерения. Концентрация. Стойкость и стабилизация. Креах** (La vitamine A des huiles de foie de poissons. II.— Méthodes de dosage — Unités — Concentration — Stabilité et stabilisation. Creach P. V.), Oleagineux, 1956, **11**, № 5, 287—299 (франц.)

Сообщение I см. РЖХим, 1958, 40681. Л. М.

68854. **Методика определения прозрачности китовых жиров. Халина Н. М.,** Изв. Тихоокеанск. н.-и. ин-та рыбн. х-ва и океаногр., 1957, **44**, 265—266

Предложен объективный метод определения степени мутности китового жира (Ж) при помощи фотоэлектроколориметра «КФЭ-1» и шкалы эталонов, приготовленных из испытуемого Ж и Al_2O_3. Для приготовления эталонной шкалы мутности пользуются Ж различной окраски. К 50 *мл* фильтрованного Ж добавляют 0,05 *г* Al_2O_3, тщательно перемешивают до однородного состояния. Полученный мутный Ж точными объемами вносят в 10 *мл* прозрачного китового Ж и после перемешивания определяют степень мутности в колориметре (фотоколориметр позволяет учитывать содержание взвешенных частиц в кол-ве 1 *мг* на 100 *г* Ж), строят кривую зависимости показателей фотоэлектроколориметра от содержания Al_2O_3. Исследуемый Ж выдерживают в термостате при т-ре и времени, указанных в ГОСТ, и определяют степень мутности по отклонению стрелки гальванометра. Ж считают прозрачным, если показания фотоколориметра $\leqslant 1$, слабомутным при 2—3, заметно мутным при 3—4 и мутным — при >4. И. Вольфензон

68855. **Антиоксиданты. Шнейдер** (Antioxydantien. Schneider Ernts), Riechstoffe und Aromen, 1958, 8, № 1, 19—22 (нем.)

Отмечается необходимость применения антиокислителей (А) для предотвращения процессов порчи жиров и масел, используемых в пищевой и косметич. пром-сти. Важнейшим А, применяемым в США, является нордигидрогуаретовая к-та, вводимая в говяжий и свиной жир в виде 10%-ного спирт. р-ра в кол-ве 0,1—0,3%. Ее действие усиливается при добавлении аскорбиновой, лимонной, фосфорной к-т, токоферола и гидрохинона. Широкое применение в качестве А находят также бутилоксианизол (смесь 1 : 1 2- и 3-*трет*-бутилоксианизола), особенно смесь его с пропилгаллатом и синергистом, 2,6-ди-*трет*-бутил-*п*-крезол, пропилгаллат, октилгаллат и додецилгаллат (последние три в присутствии Fe вызывают окрашивание). Антиокислительным действием обладают кверцетин (3,5,7,3,4-пентаоксифлавон), дигидрокверцетин (пентагидрооксифлавон), их эфиры, норконидендрин, α- и β-кониденрол, витамин Е, *п*-фенилфенол, госсипол, гваяковая смола, пирогаллол, эвгенол, тимол, антиоксин LG, гидрохинон, метионин, гидрокофейная к-та, нипагин, нипазол, фурфурол, каротин и др. Рекомендуется добавлять наряду с А консервирующие в-ва. В качестве А применяют ряд эфирных масел и синтетич. душистых в-в. Для мыл. напр., рекомендуются: анизол, бензилбензоат, борнеол, карвакрол, цинеол, цимол, эвгенол, гваякол, изоэвгенол, изосафрол, изотимол, линалоол, метилсалицилат, фелландрен, фенилэтиловый спирт, фенилпропиловый спирт, сафрол, тимол и др. Из эфирных масел применяют: цитронелловое, эвкалиптовое (*E. dives* и *E. globulus*), розовое масло, масло пачули, тимиановое и др. Приведены таблицы растворимости нордигидрогуаретовой к-ты и пропилгаллата и конц-ии вводимых в различные препараты А. А. Войцеховская

68856. **Оборудование для расщепления жиров и дистилляции жирных кислот. Марко** (Le matériel pour la scission des huiles et la distillation des acides gras. Marecaux P.), Rev. franç. corps gras, 1957, 4, № 7, 359—365 (франц.)

Обсуждаются технич. оформление периодич. и непрерывных процессов, автоматич. регулирование непрерывных процессов гидролиза жиров и дистилляции жирных к-т, дистилляция жирных к-т (обогрев аппаратуры и род теплоносителя, аппаратура для образования вакуума, выбор материала для аппаратуры в условиях данной агрессивной среды и регулирование процесса дистилляции с фракционированием жирных к-т). Кратко описан непрерывный процесс расщепления жиров по методу Colgate Emery (при 250—260° и давл. 55—60 *кг/см²*). Г. Фрид

68857. **Прямая этерификация масел с высокой кислотностью и этерификация жирных кислот. Мускари-Томайоли** (L'esterificazione diretta degli olii ad alta acidità e l'esterificazione degli acidi grassi. Muscari Tomaioli Francesco), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1958, **35**, № 4, 122—128 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Для этерификации масел с высокой кислотностью содержащую глицерин смесь разогревают паром высокого давления (до 30 *кг/см²*) до 160° в герметическом реакторе в вакууме 2—4 *мм* рт. ст. Применяют перегнанный 90%ный глицерин, прибавляя его в стехиометрич. кол-ве. Наилучшим катализатором процесса этерификации является $SnCl_2$ а также Zn-пыль, металлич. Sn и *п*-толуолсульфокислота. Нагревание в присутствии катализатора продолжают в течение нескольких часов, пока кислотность не достигнет 2—4%. Приведен рисунок применявшейся опытной установки и перечислены условия, обеспечивающие наилучшее течение процесса. А. Верещагин

68858. **Новые применения синтетических жирных кислот. Кланг** (Noi utilizari ale acizilor graşi sintetici. Klang M.), Tehn. nouă, 1958 4, № 136 8 (рум.)

Дана схема установки для этерификации и перечислены применения синтетич. жирных к-т. А. Марин

68859. **Маргариновая промышленность в Западной Европе. Быстрам** (Przemysł margarynowy w zachodniej Europie. Bystram Karol), Przem. spożywczy, 1958, **12**, № 2, 50—53 (польск.)

Описана организация произ-ва и оборудование современных маргариновых з-дов ФРГ, Англии и Дании. М. Землянухина

68860. **Получение заменителя масла какао для конфетно-шоколадного производства путем гидрогенизации растительных масел. Венгерова Н. В.,** Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, 1957, вып. 17, 29—40

Гидрогенизация в лабор. условиях арахисного масла при 240° в присутствии невосстановленной медно-никелевой соли и повторно используемого катализатора (0,02 и 0,05% в пересчете на металлич. Ni) при скорости струи водорода 0,5—3 *л/мин* дала жир, близкий к маслу какао (т. пл. 35,2—36,8°, содержание твердых глицеридов 59,5—69,6%; твердость 650—800 *г/см*, т. заст. 28—29°). Из других масел лучшие результаты получены с хлопковым маслом. Установлено, что высокое содержание твердых триглицеридов и высокая твердость полученных гидрогенизированных жиров обусловлена большим содержанием изоолеиновых к-т и специфич. распределением насыщ. и изоолеиновых к-т между твердыми и жидкими фракциями глицеридов. Опытами в производственных условиях показана возможность замены 25% масла какао при изготовлении шоколадных изделий гидрогенезированным (в указанных условиях) арахисным и хлопковым маслом, получившими название «кондитерского жира». А. Емельянов

68861. **Приготовление заменителя для масла какао. Оно, Тояма** (Ono Futara, Toyama Yoshiyuki), Нагоя сангё кагаку кэнкюсё кэнкю хо-

коку, Res. Rept Nagoya Industr. Sci. Res. Inst., 1956, № 9, 54—57 (японск.)

Смесь, состоящая из отвержденного соевого масла (гидрожир), пальмового масла и жира молока, при низкотемпературной кристаллизации из гексана дает среднюю фракцию выпадающих кристаллов, которая оказывается близкой к маслу какао как в отношении т-р плавления и застывания, так и в отношении коэф. термич. расширения. Чан Сан Иль

68862. **Физические свойства восков. Паттон** (Physical properties of common waxes. Patton T. C.), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 12, 140—141, 275 (англ.)

Приведены физ. свойства природных, синтетич. (из к-т гидрогенизированного касторового масла, амидов, хлорированных продуктов) и нефтяных восков (т-ра плавления; т-ра застывания; плотность в *г/см*^{3} при 0°, 24, 38, 65, 93, 121, 150°; сокращение объема расплавленного воска в %; вязкость в *пуазах* при 93, 121 и 150°; твердость; пластичность; прозрачность). Описаны методы определения этих свойств. Ф. Неволин

68863. **Повышение температуры плавления природного горного воска добавлением окислов, гидроокисей и углекислых солей. Вчелак, Бартошка** (Zvyšování bodu tání surového montanního vosku přídavkem kysličníků hydroxydů nebo uhličitanů. Včelák V., Bartoška J.), Paliva, 1957, 37, № 6. 194—196 (чешск.; рез. русск., нем.)

Исследовано изменение т-ры плавления горного воска при добавлении различных кол-в CaO, BaO, MgO, NaOH, KOH, Na_2CO_3, K_2CO_3 в виде р-ров, суспензий или твердых в-в к расплавленному воску. Наибольшее повышение т-ры плавления воска (на 13°) происходит при добавлении NaOH, под действием которого происходит частичное омыливание воска и образуется соль освободившейся монтановой к-ты. Ю. Ромаков

68864. **Сопоставление состава жира шерсти: ангорской козьей, каракулевой и мериносовой. Илс** (A comparison of the composition of mohair, karakul and merino wool waxes. Ilse D.), S. Afric. Industr. Chemist, 1957, 12, № 1, 18 (англ.)

Исследование шерстяного жира названных разновидностей, а также его кислой фракции (содержание негидроксилированных к-т, оксикислот, смоляных к-т) и неомыляемой (содержание углеводородов, спиртов, холестерина, изохолестерина, диолей) не выявило заметных отличий между исследованными образцами. А. Матецкий

68865. **Самоокисление шерстяного жира. Хорн, Илс** (The autoxidation of wool wax. Horn D. H. S., Ilse P.), Chemistry and Industry, 1956, № 23, 524—525; S. Afric. Industr. Chemist., 1956, 10, № 12, 309—310 (англ.)

Выделены и идентифицированы из продуктов самоокисления шерстяного жира: ацетат 7,11-дикето-дигидроланостерина, т. пл. 157,5° (не дает депрессии с подлинным образцом), ацетат 7-кето-дигидроланостерина, т. пл. 149°, и ацетат дигидроагностерина, т. пл. 169°. Г. Молдованская

68866. **Новые фракции ланолина для восковых дисперсий. Шёнхолз, Бернс** (New lanolin fraction for wax dispersions. Schoenholz Daniel, Burns George D.), Soap and Chem. Specialties, 1958, 34, № 1, 92—93, 95, 103 (англ.)

Твердые воскообразные производные ланолина «Ланфракс», содержащие до 50,2% эфиров стеринов, вводились в мастики (полиэтиленовые, на растительных восках, на окисленных производных нефти), для частичной и полной замены аминных мыл. Достигаемое этим снижение pH на 0,2—0,5 позволяет увеличить кол-во вводимой в мастику щелочи и этим повысить ее стойкость. Благодаря нерастворимости «Ланфракса» в воде, воскообразные покрытия устойчивы к набуханию и не образуют пятнистости после высыхания влаги. В. Мазюкевич

68867. **Применение непищевых масел в производстве мыла. Части III и IV. Келкар, Нейтан** (Use of non-edible oils soap making. Partes III, IV. Kelkar G. M., Nathan T. S.); Indian Soap J., 1955, 21, № 8, 164—166; 1956, 22, № 3, 50—55 (англ.)

III. Показано, что для изготовления мыл хорошего качества пригоден ряд непищевых масел (*Garcinia indica, Azadirachta indica, Madhuca indica, Pongamia globra* и др.).

IV. В качестве наполнителей мыла использовали: р-р силиката Na (40—50° Bé) Na_2CO_3, Na_2SO_4, белую колл. глину. Указано, что силикат Na можно вводить в мыло в кол-ве до 20%, дальнейшее увеличение понижает качество мыла; Na_2CO_3 можно вводить в мылю только в очень небольших кол-вах, так как он отрицательно влияет на мыло при его хранении. Na_2SO_4 оказывает отрицательное влияние на качество мыла. Колл. глину можно вводить в кол-ве до 10%. Часть II см. РЖХим, 1957, 75801. Ф. Неволин

68868. **О видимых недостатках мыла. Углирж** (Praktické zkušenosti s uzhledovými vadami mýdla. Uhlíř František), Průmysl potravin, 1957, 8, № 7, 387—389 (чешск.)

Оценку качества мыла предложено производить на основании результатов осмотра его после длительного хранения в спец. темном неотапливаемом помещении. Рекомендуется закладка на хранение образцов по мере изготовления очередных партий мыла. По истечении установленного срока хранения производится осмотр отобранных образцов. Оценивается внешний вид, цвет, запах, кол-во появившихся пятен. На основании результатов осмотра вносят изменения в технологич. процесс. Отмечаемое в последние годы улучшение качества туалетного мыла объясняется повышением свободной щелочности его до 0,1%. Указано, что при хранении мыл с таким содержанием щелочи пятна на нем не появляются. Появляющаяся темная окраска мыла, вызванная влиянием железа, или латуни, полностью или частично устраняется добавлением 0,25% растворимого стекла. Ю. Ромаков

68869. **Некоторые заключения на основе изучения производства моющих препаратов для стирки и чистки в ГДР. Раный, Грбек** (Některé poznatky ze studia výroby saponátových čisticích a pracích přípravků v NDR. Raný Mojmír, Hrbek Lubomír), Průmysl potravin, 1958, 9, № 2, Příloha, 1—9 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Описано произ-во синтетич. моющих средств в ГДР. Н. Л

68870. **Поверхностноактивные вещества в Канаде. Ломас** (Canadian alkylates for surfactants. Lomas H.), Canad. Chem. Process., 1958, 42, № 1, A26—A27 (англ.)

Краткие сведения о развитии синтетич. моющих средств в Канаде и перечень основного сырья, используемого для их изготовления. Ф. Неволин

68871. **Эфиры, получаемые при взаимодействии окиси этилена со спиртами, и относительно неионогенные поверхностноактивные вещества. Файн** (Alcohol — ethylene oxide and related nonionic surfactants. Fine Richard D.), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 9, 50—53, 113, 115 (англ.)

Рассмотрены данные о выработке в США эфиров и их производных, получаемых из высокомолекулярных спиртов и окиси этилена; они применяются в качестве детергентов, смачивающих в-в и эмульгаторов. А. Емельянов

68872. **Синтетическое сырье для производства моющих средств и его применение. Чакерт** (Synthe-

tische Waschrohstoffe und ihre Anwendung. Tschakert Hans E.), Seifen — Öle — Fette — Wachse, 1958, 84, № 5, 111—114, 115—116; № 6, 141—142, 143—144; № 7, 171—174; № 8, 205—206, 207—208 (нем.)

Дан обзор различных видов синтетич. в-в, применяющихся для получения моющих средств, вспомогательных моющих средств и спец. добавок (отбеливающие, смачивающие, диспергирующие, эмульгирующие, косметич. средства и др.), а также полученной готовой продукции (ополаскивающих и дезинфицирующих средств, пасты для мытья рук, средств для хим. чистки) и способов ее приготовления. Р. Левитанайте

68873. **Моющие средства для поддержания чистоты внутри зданий. Баррон, Бернер** (Cleaners for building maintenance. Barron J. Lloyd, Burner Albert J.), Soap and Chem. Specialties, 1957, **33**, № 12, 55—58, 149 (англ.)

Основой для приготовления моющих средств для поддержания чистоты зданий являются мыла и синтетич. моющие средства. В зависимости от целевого назначения они могут содержать щел. соли, абразивные в-ва. Для целей обезжиривания применяют эмульсии, содержащие в своем составе р-рители (CCl_4, трихлорэтилен, керосин и др.). Для удаления инкрустаций, обусловленных Ca-солями, применяются кислые моющие средства, содержащие лимонную, фосфорную и разб. соляную к-ту. Ф. Неволин

68874. **Неионогенные поверхностноактивные вещества типа тиоэфиров. Итон, Кайзер** (Thioether nonionic surfactants. Eaton John L., Kayser W. Gilvert, Jr), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 10, 49—51, 115 (англ.)

Краткий обзор способов получения, свойств и областей применения изготавливаемых в промышленном масштабе (под торговыми названиями «ноникс» и «стерокс») поверхностноактивных в-в общей ф-лы: $R—S—(CH_2—CH_2O)_n—CH_2CH_2—OH$ с различными R и n. Указаны некоторые ограничения в их применении, а также некоторые их преимущества (по сравнению с полиэтиленгликолевыми эфирами), вытекающие из реакционной способности атома S. В неокислительной нейтр. или щел. среде надлежащим образом подобранные препараты этого типа могут быть применены в качестве весьма ценных моющих средств, эмульгаторов, смачивателей, диспергаторов, пенообразователей. Приведены примеры их использования для различных целей. С. Светов

68875. **Сульфирование смеси синтетических жирных спиртов. Кланг, Стойка** (Sulfatarea amestecului de alcooli grași sintetici. Klang M., Stoica Rodica), Rev. chim., 1958, **9**, № 1, 23—27 (рум.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Сульфирование синтетич. первичных и вторичных спиртов, полученных окислением парафина, производят с применением в качестве сульфирующих агентов: смеси $ClHSO_3$ + пиридин (1 : 3 по весу) и газообразного SO_3 и др. при 45—70° с последующей нейтр-цией р-ром NaOH (30° Bé) при 37—40°. А. Марин

68876. **Основные положения процесса сушки моющих средств распылением. Шалу, Мартин, Бейкер** (Fundamentals of spray — drying detergents. Chaloud J. H., Martin J. B., Baker J. S.), Chem. Engng Progr., 1957, **53**, № 12, 593—596 (англ.)

Изложены принципы процесса сушки моющих средств распылением, основанные на результатах длительного практич. опыта. Установлены взаимозависимость величины насыпного веса, влажности готового продукта, т-ры воздуха в башне и ее производительности. Ф. Неволин

68877. **Новые безжировые синтетические моющие вещества. Гутов Н. Г., Шпарбер Ю. М.,** Гор. х-во Москвы, 1957, 31, № 5, 29

Испытаны в массовом производственном масштабе стиральные порошки (П): 25%-ный ДС — РАС (детергент советский), сульфонат и азолят, изготовленные из продуктов переработки нефти. Установлено, что П имеют хорошую растворимость (при 30°), устойчивы к жесткой воде, легко и быстро удаляют с белья белковые, жировые и минер.-масляные загрязнения. Белье быстрее и полнее отполаскивается, чем при стирке мылом. Средний расход П составил ~ 4,4% от веса белья. Н. Гарденин

68878. **Определение неионных детергентов в смесях с мылом. Стаффинс** (The determination of a non-ionic detergent in soap mixtures. Stuffins C. B.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1958, **31**, № 4, 369—370 (англ.)

Описан весовой метод определения неионных детергентов (Д) в смесях с мылом, заключающийся в селективной экстракции Д из смеси с дальнейшим превращением их в фосфорномолибденовокислые комплексы. 5 *г* образца нагревают при 100° 30 мин., охлаждают, прибавляют 20 *мл* диоксана, оставляют на 2 часа в вытяжном шкафу и отсасывают через пористый тигель № 4. Осадок промывают тремя порциями диоксана по 10 *мл*. Вытяжку переносят в стакан, разбавляют дистилл. водой до объема 150 *мл*, прибавляют 5 *мл* 20%-ной HCl к-ты, 5 *мл* р-ра $BaCl_2$ (10 *г* $BaCl_2$ в 100 *мл* воды) и 5 *мл* р-ра фосфорномолибденовой к-ты (10 *г* к-ты в 100 *мл* воды). Смесь нагревают до кипения, оставляют на ночь, осадок отсасывают через пористый стеклянный тигель № 4, промывают несколько раз 100 *мл* воды, высушивают в течение 2 час при 100° и взвешивают. Предварительно строят графики, показывающие зависимость веса комплекса от известных весов отдельных Д, с помощью которых рассчитывают содержание Д в анализируемом образце. М. Каплун

68879. **Исследование влияния водорастворимых поверхностноактивных веществ на образование эмульсии при смешивании нефти с водой. Лютин Л. В., Бурдынь Т. А.,** Тр. Всес. нефт. н.-и. ин-та, 1958, вып. 13, 20—29

Исследовался ряд отечественных поверхностноактивных препаратов, условия образования, изменения вязкости и разрушения эмульсий. Наиболее эффективными в отношении предотвращения образования эмульсий оказались сульфанол, $C_{10-17}Э_{3\cdot4}$, $C_{14}Э_{7\cdot7}$ и азоляты. Оказалось, что ни одно из этих поверхностноактивных в-в не разрушает при 18—20° ранее образованных эмульсий при конц-ии воды $<$ 70—80%. Ф. Неволин

68880. **Оценка качества комплексообразующих веществ, применяемых при мытье бутылок. Коларич, Баллум, Сникерис, Карабинос** (Evaluation of sequestrants in bottle washing. Colaric R. B., Ballum A. T., Snikeris P., Karabinos J. V.), Soap and Chem. Specialties, 1957, **33**, № 9, 47—49 (англ.)

Описан метод и схема аппарата для оценки эффективности комплексообразующих препаратов (КП) при применении их в моющих р-рах для мытья бутылок. Метод основан на определении вес. кол-ва отложений, образующихся на большой поверхности решетки из нержавеющей стали, при соприкосновении ее в стандартных условиях с конц. р-рами NaOH, содержащими прибавки из КП в жесткой воде, при 54°. Приведены результаты испытаний по рекомендуемому методу некоторых КП (солей альдоновых к-т, этилендиаминтетрауксусной к-ты и др.), проведенных в различных условиях. С. Светов

68881. О методическом испытании действия мыл и детергентов на кожный покров человека. Якоби (Über die methodische Prüfung der Einwirkung von Seifen und Detergents auf die lebende menschliche Haut. Jakobi O.), Parfüm. und Kosmetik, 1958, 39, № 1, 25—27; № 2, 89—91 (нем.); Drug and Cosm. Ind., 1957, 81, № 6, 754—756, 851—855 (англ.)
Обзор. Библ. 27 назв. А. Е.

68882 П. Усовершенствование способа извлечения белка из масличных семян. Юр (Improvements in or relating to a method of isolating protein from oil seeds. Ure George Reid) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 743132, 11.01.56

Патентом предусматривается способ извлечения высококачеств. белка из обезжиренного шрота масличных семян, заключающийся в том, что шрот обрабатывают нейтр. или слабощел. р-ром формальдегида (I) (конц-ия 0,01—1,0%) при перемешивании от 5 мин. до 5 час., после чего pH р-ра повышают от 7,5 до 13 добавлением щелочи. Непрореагировавшую часть I и часть его, вошедшую в обратимую р-цию с протеином, разрушают добавлением гидроксиламина, H_2O_2, NH_3 или мочевины. Обезжиренный шрот можно обработать и другим альдегидом, но в кислой среде, ускоряющей р-цию между альдегидом и красящими в-вами семян. Пример. 80 ч. обезжиренного шрота из обрушенного арахиса перемешивают в течение 1 часа с 800 ч. нейтр. 1%-ного р-ра I. Затем добавляют гидроксиламин в кол-ве, несколько превышающем то, которое необходимо для р-ции с I, и pH повышают до 9—9,5 добавлением 8%-ного р-ра NaOH. По истечении 45 мин. через р-р пропускают SO_2, доводят его pH до 5 и осаждают белок. Последний промывают последовательно спиртом и ацетоном и высушивают. Цветность 4%-ного р-ра белка в 0,2%-ном NaOH (по Ловибонду) 1,6 красных при 3,3 желтых (цветность р-ра такой же конц-ии при извлечении белка без обработки, предусмотренной данным пат.,— 3,2 красных при 5,2 желтых). Г. Фрид

68883 П. Экстракция высококачественного жира из печени рыб, содержащей малое количество этого жира. Маруяма Цутому, Кикути Дзиро [Тайё гётё кабусики кайся]. Японск. пат. 7587, 18.11.54

Печень рыб растирают, добавляют водн. р-р каустич. соды, нагревают, вводят высшие спирты (индивидуальные или смесь), имеющие т. кип. 120—200°/1—15 *мм*. От спирт. экстракта отгоняют спирт в вакууме (1—15 *мм*). Пример: 200 *кг* обработанной китовой печени растирают, добавляют 30%-ный р-р 4,4 *кг* каустич. соды и кипятят 1 час при 90°, вводят 4 *кг* олеилового спирта и перемешивают. Спирт. экстракт жира отделяют центрифугированием, спирт отгоняют при 1 *мм* рт. ст. при 145° и получают 1,5 *кг* жира китовой печени. А. Фрадкин

68884 П. Аппарат для гидрогенизации жиров. Дзёно Дзэндзи, Японск. пат. 7589, 18.11.54

Патентуется способ получения высококачеств. гидрогенизированного масла и аппаратура, обеспечивающая технологич. процесс. Заключенная в колонну масляная камера и окружающая ее камера для регулирования т-ры соединены с отсасывающим и нагнетающим насосом и создают замкнутую систему. К системе подключена аппаратура для подачи водорода. Приведены схемы. А. Фрадкин

68885 П. Способ получения коллоидальной массы из твердых восков. Карпантье (Procédé d'obtention de pâtes coloïdales à partir de céroïdes durs. Carpentier Robert) [Manufactures de Produits Chimiques du Nord, Ets Kuhlmann]. Франц. пат. 1095333 (Aj.), 1.06.55

Р-р воска (особенно восков, полученных по Фишеру — Тропшу) в одном или нескольких р-рителях диспергируют, напр. в воде, и стабилизируют получаемую дисперсию поверхностноактивным в-вом, трудно растворимым или нерастворимым в воске, но растворимым в воде и в одном или нескольких р-рителях воска, причем образуется неоднородная среда кристаллизации. Ю. Вендельштейн

68886 П. Термическая обработка мыла. Эдзаки Хэйхати, Овата Кэндзи [Кабусики кайся марумия]. Японск. пат. 6731, 20.10.54

Патентуется упрощенный и быстрый способ термич. обработки пастообразного полуфабриката мыла с помощью токов высокой частоты, что положительно влияет на все последующие стадии обработки продукта. Стенки концентрич. конусообразного или цилиндрич. аппарата являются анодом (внутренняя) и катодом (внешняя), в пространстве между ними под давлением непрерывно подается полуфабрикат мыла, который определенное время нагревается в высокочастотном электрич. поле (10—30 *мгц*). А. Фрадкин

68887 П. Шнекпресс для обработки мыла (Boudineuse de savon) [Maurice-Adolphe Bierre]. Франц. пат. 1135114, 24.04.57

Патентуется шнекпресс для обработки мыла, в котором шнек имеет отверстия как по оси, так и на перьях. Диаметр этих отверстий 10—0,1 *мм*. Конус шнека, диафрагма и решетка сконструированы так, что диафрагма и решетка являются поверхностями уровня линий истечения мыла и длина этих линий истечения одна и та же между решеткой и диафрагмой. Хорошие результаты получаются при расстоянии между решеткой и диафрагмой, отвечающем ф-ле от 0,5 S/p до 1,5 S/p, где S — поверхность решетки и p ее периметр. Патентуемая конструкция шнекпресса позволяет получать более гомог. мыло, не растрескивающееся ни при употреблении, ни при хранении. Приведены схемы шнекпресса и его деталей. Ф. Неволин

68888 П. Метод изготовления рекламного мыла. Кимура Тадао, Японск. пат. 4786, 3.08.54

Патентуется способ наклеивания на брусок мыла рекламной этикетки, обеспечивающий ее сохранение до конца использования продукта. С этой целью на поверхность готового бруска мыла наносят ряд углублений (глубина 1 *мм*, диам. 0,5 *мм*), которые заполняются клеящим в-вом (20%-ный р-р целлулоида в амилацетате), сушат, поверх этого слоя снова наносят слой клеящего в-ва, высушивают до полусухого состояния и накладывают рекламную этикетку, смазанную этим же в-вом. Затем этикетку вдавливают в поверхность мыла, сушат 12 час. в естественных условиях, смазывают этикетку 10%-ным р-ром целлулоида в амилацетате, сушат 24 часа и покрывают 10%-ным р-ром парафина в CCl_4, образуя водонепроницаемую пленку, сушат и протирают поверхность до блеска. А. Фрадкин

68889 П. Метод производства очищающего и обезжиривающего средства. Хаяси Тикааки, Японск. пат. 5886, 14.09.54

В метасиликат щел. металла добавляют 5—40% к общему кол-ву алкиларилсульфоната щел. металла и (или) Na-соли сульфированного высшего спирта, после чего получают порошкообразный или зернистый продукт. Патентуемое средство хорошо переносит долгое хранение, удобно в употреблении, обладает высокими моющими и очищающими качествами. Пример. В метасиликат Na добавляют 15% порошка алкиларилсульфоната Na. Полученый продукт разводят в 50-кратном кол-ве воды. Этим составом можно отмывать лакированные поверхности, поверхности

с огнестойкими покрытиями, на которых остались следы жира, отпечатки пальцев, сажи, табачного пепла, пищи и т. д. Полученный состав можно также использовать при стирке замасленных тканей.

А. Фрадкин

68890 П. **Способ получения практически воздухостойких твердых продуктов из алкилсульфонатов.** Бродерсен, Лаква (Verfahren zur Herstellung von praktisch luftbeständigen Festprodukten aus Alkylsulfonaten. Brodersen Karl, Laqua Horst) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 12639, 8.02.57

Указанные продукты получают растворением полимеров CH_2CH_2O (I) в расплавленных безводн. алкилсульфонатах (А). 60 ч. расплава А смешивают при 200° с 40 ч. I. Полученная смесь сохраняет текучесть при охлаждении до 100°. При охлаждении на вальцах получают нетигроскопичные чешуйки. Приведены рецепты с другим соотношением компонентов и с применением 10 ч. Na_2SO_4 и 40 ч. I на 60 ч. А.

М. Каплун

68891 П. **Получение поверхностноактивных веществ.** Ольдем, Уэрт (Production of surface active agents. Oldham W. J., Wirth M. M.) [British Petroleum Co., Ltd., formerly Anglo — Iranian Oil Co., Ltd.]. Англ. пат. 728504, 20.04.55

Поверхностноактивные соли арилзамещ. алкилсерных к-т (кислых эфиров серной к-ты) получают действием на арилзамещ. гидроперекись алкила SO_2 или какой-либо соли H_2SO_3. Алкильная группа содержит $\geqslant 4$ атома С и гидроперекисная группа присоединена к С, не непосредственно соединенному с ароматич. ядром. Полученный кислый эфир превращают в соль, действуя на него каким-либо органич. или неорганич. основанием (гидроокиси щел. металлов, NH_3, пиридин, аминоспирты, напр., этанол- или бутаноламин). Ту же соль получают в результате р-ции гидроперекиси с SO_2 или солью H_2SO_3 (Na_2SO_3 или бисульфитные соединения какого-либо кетона) в присутствии основания в водн. и (или) спирт. среде. Р-цию с SO_2 можно осуществить при $\sim 100°$, при применении газообразного или жидкого SO_2 при пониженном, нормальном или повышенном давлении. Гидроперекиси получают окислением арилзамещ. алифатич. углеводородов, имеющих четвертичный атом С в смежном положении с кольцом и $\geqslant 4$ атомов С в алкильной группе. Для ускорения окисления применяют металлсодержащий катализатор или органич. перекись. Процесс целесообразно вести так, чтобы окислилось $< 25\%$ углеводорода; непрореагировавшую часть отгоняют; экстрагируют окисленную часть подходящим полярным р-рителем, который в дальнейшем может быть регенерирован. Другой способ очистки продукта окисления состоит в обработке его щелочью, меньшая часть которой расходуется на удаление карбоновых к-т, а большая часть идет на экстрагирование гидроперекиси, причем эти операции можно проводить одновременно или последовательно. Исходный углеводород приготовляют алкилированием ароматич. углеводородов (бензол, толуол, ксилолы, нафталин, дифенил, антрацен) олефинами (сополимеры или полимеры пропилена, бутилены, амилены и др.). Если в результате должны быть получены моющие средства, алкил должен содержать 8—16 атомов С.

С. Светов

68892 П. **Туалетные моющие средства и процесс их приготовления.** Фейер (Toilet detergent and process of preparing same. Faier Robert Gerald) [Colgate-Palmolive Co.]. Пат. США 2749315, 5.06.56

Патентуется усовершенствованный способ обработки туалетных моющих средств (ТС) в форме брусков или кусков и их состав. ТС содержат 50—75% Na-мыл высших жирных к-т и 10—45 вес.% синтетич. моющих средств, представляющих собой смесь моносульфатов моноглицеридов высших жирных к-т (М) и N-ацил-аминометансульфонатов (А), где ацил-радикал высшей жирной к-ты, или их Na-солей, равномерно диспергированных в мыле. Отношение М и А или их Na-солей от 4 : 1 до 1 : 4, содержание влаги 5—15%. Вместо смеси М и А можно применять смесь высших алкиларилсульфонатов или их Na-солей в кол-ве не более 25 вес.% с 10—45 вес.% М и А или их натриевыми солями. Пример. Состав смеси (в %): 8,0—96,5 N-ацил аминометансульфоната Na (жирные к-ты выделены из кокосового масла); 10,0—91,0%-ного моносульфата (моноглицерида), 15—82%-ного додецилбензолсульфоната Na; 63,4 Na-мыл, содержащих 10% влаги; 2,0 карбоната; 0,2 стабилизатора, 0,4 двуокиси титана; 1,0 душистых в-в. Указанные составные части тщательно перемешивают в смесителе, прибавляют воду (до 10% влажности) и смесь вторично перемешивают.

Е. Киселева

См. также: Технология жиров, масел и восков в древней Месопотамии 66426. Способ переработки осадка масел 69298. Спектрофотометрия в анализе масел и жиров 69278. Испытание восков 69279. Синтетич. детергенты и их влияние на процессы водоподготовки и очистки сточных вод 67914

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

68893. **Сахар в мировом хозяйстве.** Издебский (Cukier w gospodarce światowej. Izdebski Stanisław), Gaz. cukrown., 1957, 59, № 12, 313—315 (польск.)

Анализ мирового произ-ва сахара за 1950—1955 гг.; экспорт и импорт сахара отдельными странами.

Я. Штейнберг

68894. **Перспективы развития сахарной промышленности в Казахстане. (К перспективному плану на 1959—1965 гг.).** **Матула М. А.**, Сахарная пром-сть, 1958, № 3, 7—9

68895. **О работе Американского общества технологов свеклосахарной промышленности.** (Beet technologists confident of continuing progress.—), Sugar, 1958, 53, № 2, 29, 32 (англ.)

Приводятся сведения о работе по улучшению выращивания сахарной свеклы и техники ее переработки, особенно в области механизации всех процессов, начиная с возделывания свеклы.

Г. Бенин

68896. **Дополнительные данные об условиях соответствия сахара требованиям мясной промышленности.** Оуэн (Further data on meat packing standards. Owen William L.), Sugar, 1956, 51, № 11, 35—36 (англ.)

Исследованы типы микрофлоры в 77 образцах сахара, принятого и забракованного предприятиями мясной пром-сти. Установлено, что присутствие мезофильных микроорганизмов, развивающихся при 26—32°, является основной причиной его непригодности для посола мяса. Наибольшее развитие и активность этих микроорганизмов в рафинированном сахаре из штата Луизиана наблюдалось весной и в начале лета. Термофильные бактерии играют незначительную роль в ухудшении качества сахара с точки зрения его соответствия требованиям мясной пром-сти.

Г. Любовский

68897. **Прибыль веса и содержание сахара у сахарной свеклы различных сортов.** Людекке, Ницше (Ertragszuwachs und Zuckerbildung bei verschie-

denen Zuchtrichtungen der Zuckerrübe. Lüdecke H., Nitzsche M.), Zucker, 1956, 9, № 17, 410—417; № 18, 447—454 (нем.)

Приведены данные полевых испытаний и определения сахаристости растворимой золы, вредного азота и сухих в-в. Приведены прибыли веса и изменение состава свеклы в процессе ее роста в зависимости от различных факторов. Н. Гарденин

68898. **Автоматическая регулировка I сатурации.** **Загродзкий, Винярский, Шуцкая, Ковальский** (Automatyczna regulacja saturacji I. Zagrodzki Stanisław, Winiarski Wojciech, Szczucka Krystyna, Kowalski Antoni), Gaz. cukrown., 1957, 59, № 12, 315—317 (польск.)

Обсуждается проблема автоматизации станции I сатурации. Рассмотрена разработанная авторами схема автоматич. регулирования подачи сатурационного газа в зависимости от поступления сока из дефекации и pH сатурационного сока. Я. Штейнберг

68899. **Оптимальные условия аффинации желтого сахара.** **Кот Ю. Д.**, Сахарная пром-сть, 1958, № 1, 18—25

Лабораторные исследования показали, что: качество аффинада при аффинации желтого сахара зеленой патокой улучшается по мере снижения т-ры при конц-ии зеленой патоки ниже 76% сухих в-в; наилучшие результаты очистки желтого сахара получаются при длительности перемешивания аффинационной массы в 5 мин.; качество аффинада улучшается с увеличением кол-ва зеленой патоки, применяемой для аффинации; с увеличением доброкачественности (Дб) зеленой патоки значительно улучшается очистка желтого сахара; с уменьшением размера кристаллов и понижением Дб аффинируемого желтого сахара разница между Дб и цветностью аффинада и желтого сахара возрастает. Г. Бенин

68900. **Электронный брасмометр в рафинадном заводе.** **Пиду, Баллан** (Das elektronische Cuitometer in der Raffinerie. Pidoux G., Balland J.), Zucker, 1958, 11, № 4, 91—94 (нем.)

Описан электронный аппарат для измерения, регистрации и управления процессами варки сахарорафинадного утфеля в вакуум-аппарате, состоящий из 2-полюсного электрода с переменным сопротивлением, смонтированного на трубе и образующего мост Уитстона; показывающей и управляющей систем, для которых дана подробная схема связей с датчиками и исполнительными механизмами, действующими по заданной программе. Описаны система вентилей и управление ими с помощью сервомоторов и регистрирующие приборы. Г. Таращанский

68901. **Оценка джутовых тканей для фильтрации сока I сатурации.** **Загродзский, Недзельский** (Ocena tkanin jutowych. Zagrodzki Stanisław, Niedzielski Zygmunt), Gaz. cukrown., 1957, 59, № 12, 317—320 (польск.)

Разработана методика качеств. оценки джутовых тканей. Исследовано 6 образцов тканей. Определялись: скорость фильтрации сока (под вакуумом), степень осветления сока (содержание шлама в профильтрованном соке) и прилипание грязи к ткани. Описана методика определений, математич. обработка результатов и применяемые приборы. Я. Штейнберг

68902. **О полярографическом анализе углеводов.** **Шульман М. С.**, Сахарная пром-сть, 1958, № 1, 35—37

Установлено, что сахарозу и рафинозу, практически не восстанавливающихся при полярографич. анализе, после кислотного гидролиза легко можно определить по кол-ву образовавшейся фруктозы и что глюкоза не мешает определению фруктозы, которая полностью гасит волну глюкозы. По активности восстановления на капельно-ртутном электроде исследованные углеводы располагаются: фруктоза > арабиноза > ксилоза > мальтоза > глюкоза. Г. Бенин

68903. **Автоматическая пипетка для дигестии.** **Гроховский А. А.**, Сахарная пром-сть, 1958, № 2, 54—55

Рекомендуется измененная конструкция крана бюретки Сакс — Ледокта емк. 178,2 *мл*, позволяющая использовать избыток (сверх 178,2 *мл*) свинцового уксуса, ранее уходившего на «сброс». Даны описание и рисунок реконструированной бюретки. Г. Бенин

68904. **Метод подсчета числа кристаллов, содержащихся в определенном весе утфеля.** **Рош** (Méthode de numération des cristaux contenus dans un poids donné de masse — cuite. Roche M.), Sucrerie franç., 1958, 99, № 3, 83—84 (франц.)

На предварительно тарированном предметном стекле для микроскопирования взвешивают пробы утфеля; фотографируют при заданном увеличении покрытую утфелем плоскость предметного стекла, устанавливая точные размеры действительных границ пробы, захваченных фотографич. снимком; подсчитывают кристаллы на увеличенной фотографии; определяют действительную общую площадь, занимаемую пробой утфеля на пластинке, и пересчитывают число кристаллов во всей пробе и на 100 *г* утфеля. Даны фото и пример расчета. Г. Таращанский

68905. **Подсчет осмофильных дрожжей и плесеней, присутствующих в сахаре и сиропах.** **Девиллер** (Numération des levures et des moisissres osmophiles dans les sucres et les sirops. Devillers P.), Inds aliment. et agric., 1957, 74, № 4, 269—271 (франц.)

Описан метод подсчета дрожжей и плесеней, присутствующих в кристаллах сахара и в сахарных сиропах, основанный на использовании спец. микропористых мембранных фильтров, применяемых, напр. при определении присутствия *B. coli* в воде. Навеску сахара (∼25 *г*) растворяют в стерильной воде и фильтруют под небольшим разряжением через предварительно простерилизованную нагреванием мембрану. По окончании фильтрования мембрану с находящимися на ней телами микроорганизмов помещают в чашку Петри на поверхность стерильной питательной агаровой среды и выдерживают в термостате при 20°, после чего подсчитывают кол-во колоний. Анализируют 5 проб и из полученных результатов вычисляют среднее. Пробы хранят в стерилизованных стальных коробочках и анализируют немедленно. Г. Таращанский

68906. **О методе И. Н. Акиндинова для простого определения нормальной доброкачественности патоки.** **Силин П. М.**, Сахарная пром-сть, 1957, № 7, 75—76

Проведено углубленное исследование метода (РЖХим, 1957, 75841), показавшее, что метод является простым, точным и надежным. М. Гарденин

68907. **Багасса и ее промышленное использование.** **Джайн** («Bagasse — its industrial utilization». Jain S. C.), Indian Sugar, 1957, 7, № 9, 598, 600, 602—603 (англ.)

Обзор промышленного использования багассы: в качестве топлива, для получения активированного угля, спирта (после гидролиза H_2SO_4), для приготовления корма для скота (в смеси с мелассой), в произв-ве бумаги и картона, удобрений (в смеси с фильтрпрессной грязью) и других продуктов. Библ. 4 назв. Г. Бенин

68908. **Обзор принципов рационального конструирования центрифуг для сахара и устройств для их разгрузки.** **Криг** (Aperçu général sur des principes rationnels de construction des centrifuges à sucre et

de leurs déchargeurs. Krieg Emile), Sucrerie belge, 1958, 77, № 7, 233—238 (франц.)

68909. **Удаление пыли из хранилищ сахара. Сток** (Le dépoussiérage dans la manutention du sucre. Stock R.), Sucrerie franç., 1958, 99, № 2, 44—47 (франц.)

Предложена система аспирации пыли при транспортировке, рассеве, хранении и упаковке белого сахара, осуществляемая с помощью вентилятора, подающего сахарную пыль в аппарат «Airmix», состоящий из вертикальной трубы Вентури, заканчивающейся вверху жалюзийным цилиндром, помещенным в камеру. В самую узкую часть трубы Вентури тангенциально подводится вода, пульверизируемая воздухом и растворяющая сахарную пыль, собирающуюся в виде р-ра на дне камеры, откуда р-р стекает в сборник и затем возвращается в з-д для переработки. Преимуществом способа является отсутствие огневзрывоопасности и надежность работы.

Г. Таращанский

68910. **Транспортеры для штучных грузов в сахарной промышленности. Факкельмейер** (Stückgutförderung in der Zuckerindustrie. Fackelmeyer Arno), Zucker, 1958, 11, № 4, 95—99 (нем.)

Описаны внутризаводские механич. транспортные устройства для вертикального и горизонтального перемещения грузов в мешках, а также в ящиках, коробках, пакетах, для складирования их в штабеля и в специально оборудованные силосы, в том числе стационарно установленные транспортеры, планочные и с патронами для мешков с сахаром для перемещения на склады до места погрузки; приспособления для загрузки и разгрузки транспортеров и изменения направления мешков и передачи на другой транспортер; вертикальный подъем для мешков с сахаром с качающимися вилками и автоматич. подачей и снятием с них мешков; стационарные наклонные штабелировщики в синхронном взаимодействии с горизонтальными транспортерами. Описаны спец. силосы для хранения мешков с сахаром на особого устройства (36) спиралеобразной формы скользящих спусках, позволяющих автоматизировать загрузку, хранение и выгрузку мешков с сахаром.

Г. Таращанский

68911. **Исправление к статье Бенина Г. С. «Получение глутаминовой кислоты из сепарационного щелока»**, Сахарная пром-сть, 1957, № 12, 79

К РЖХим, 1958, 37731.

68912. **Гидроциклоны в крахмальном производстве. Бжиский** (Hydrocyklony — nowe urządzenia w krochmalnictwie. Brzyski Władysław), Przem. rolny PGR, 1957, 2, № 8, 19—24 (польск.)

Описана работа гидроциклонов в крахмальном произ-ве, их конструктивные особенности, основные достоинства и недостатки. Обсуждаются возможности использования новой аппаратуры в крахмальном произ-ве, приведены основные техно-экономич. показатели.

Я. Штейнберг

68913. **Утилизация соковых вод в производстве картофельного крахмала. Белицкий** (Utylizacja odpływu wody sokowej z krochmalni ziemniaczanej. Bielicki W.), Przem. rolny PGR, 1957, 2, № 8, 1—4 (польск.)

Дан материальный баланс крахмального произ-ва как обычного, так и видоизмененной схемы, допускающей использование соковых вод для произ-ва кормов. Ценность полученных кормов составляет 32% ценности исходного сырья.

Я. Штейнберг

68914 К. **Кристаллизация сахара. Жвирблянский Ю. М.**, М., Пищепромиздат, 1958, 112 стр., илл., 4 р. 30 к.

68915 П. **Диффузия стружки сахарной свеклы с применением слабоподщелоченной воды** (Procédé pour épuiser les betteraves à sucre, avec emploi d'eau faiblement alcaline) [Hans Georg Loof et Wolfgang Pohl]. Франц. пат. 1129771, 25.01.57

Предложено для более полного истощения стружки сахарной свеклы применять диффузионную и жомопрессовую воду, предварительно доведенную добавлением извести до щелочности 0,013% и нагретую до 72°, а далее после повышения щелочности до 0,021% пропущенную через дополнительный сепаратор пульпы. Это позволяет без увеличения потерь на диффузии снизить откачку сока до 105% и повысить доброкачественность сока до 92 ед. Г. Таращанский

68916 П. **Улучшенные продукты, производные сахара и способы их получения** (Produits améliorés dérivés du sucre et leux mode d'obtention) [Louis Ternynck]. Франц. пат. 1136498, 23.05.57

Предложен получаемый из сахара пищевой продукт, в состав которого в процессе получения вводят глутаминовую к-ту; этот продукт может быть приготовлен из сахарного сиропа, полученного из свеклы или тростника, после инвертирования сахара и введения для нейтр-ции глутаминовой к-ты. Для инвертирования лучше всего применять фосфорную к-ту, что дает продукт более высокого вкусового качества и питательности, отвечающий лучшим сортам сиропов, называемых «Искусственный мед» и «Золотой сироп».

Г. Таращанский

68917 П. **Обработка крахмала алкиларилсульфонатами. Гейвер** (Treating starches with alkyl arylsulfonates. Gaver Kenneth M.) [The Keever Starch Co.]. Пат. США 2735821, 21.02.56

Патентуется метод получения производных крахмала, состоящий в смешении крахмала с комплексообразующим в-вом, имеющим ф-лу $CH_3—(CH_2—CH_2)_n—$ $—CH_2—C_6H_6—SO_2Na$, где n может меняться от 4 до 10. В качестве последнего наиболее пригодным является октадецилбензолсульфонат Na (I). Получающееся комплексное соединение особенно пригодно при использовании его в качестве шлихты. Смешение крахмала с 0,25—0,5% I дает стабильный продукт, легко смешивающийся с водой, быстро клейстеризующийся и не склонный к загустеванию. Пример. Для получения комплексного соединения смешивают маисовый крахмал, имеющий 82 ед. текучести, с 0,5—1% I. В соединении, обладающем текучестью 45 ед. по Скотту, кол-во крахмала для смеси увеличивается от 366 *г* до 400 *г*. Этот продукт имеет повышенные т-ру клейстеризации и вязкость, отличается чувствительностью к ферментации и легко растворяется. Образующаяся пленка становится хрупкой. Во время расшлихтовки в волокнах ткани осается $< 1\%$ шихты; операция расшлихтовки производится водой, без применения ферментов.

Г. Галкина

68918 П. **Подвижный крахмальный порошок. Эванс** (Free-flowing starch powder. Evans O.) [Oxy-Dry Sprayer Corp.]. Англ. пат. 722771, 26.01.55

Для покрытия крахмала применяется термореактивная силиконовая смола в виде жидкости с низкой вязкостью, напр. 10—20 *сст* при 25°. Эта жидкость может быть разбавлена инертным р-рителем с низкой вязкостью — петр. эфиром, CCl_4 или дихлорэтиленом в кол-ве 1,4—3% по весу добавляемого катализатора; в качестве последнего применяются Zn-соли октановой или каприловой к-т. Для покрытия крахмала применяются полисилоксаны, имеющие ф-лу $(CH_3)_3—Si—O—[—SiH(CH_3)—O—]_n—Si(CH_3)_3$.

Н. Баканов

68919 П. **Способ формовки оксикрахмала. Меллис, Вулф** (Method of molding oxystarch. Mellies

Russell L., Wolff Ivan A.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2788546, 16.04.57

Получение полупрозрачных отформованных изделий из оксикрахмала производится путем формовки его при 85—130° под давл. 133 *атм*. Под оксикрахмалом понимается крахмал, в котором свободные алкогольные группы окислены в карбонильные. Для формовки берется оксикрахмал с влажностью 20—35%, в котором такое окисление проведено в пределах 40—100% от теоретически возможного. Н. Баканов

68920 П. **Эмульсия аллилового крахмала и процесс ее приготовления. Ригли, Шварц** (Allyl starch emulsion and a process of preparing it. Wrigley Arthur N., Schwartz Joseph H.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2740724, 3.04.56

Водную эмульсию аллилового крахмала, дающего пленки и употребляемого для покрытия или пропитки различных материалов, приготовляют путем тщательного перемешивания при 80—100° 100 ч. исходного продукта (в пересчете на сухое в-во) с 20—70 ч. воды, с 5—25 ч. эмульгатора дека-(оксиэтилен)-гликольмоно-*п*-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенилового эфира и 1—10 ч. пластификатора — тетрабутилтиоянтарной к-ты совместно с Na-солью тетрагидронафталинсульфокислоты в качестве диспергатора; пластификатор дают в смесь в виде эмульсии воды в масле. После окончания перемешивания смесь охлаждают до 25—60°, добавляют воду при постоянном перемешивании до тех пор, пока смесь не превратится в эмульсию масла в воде, что соответствует содержанию 80 ч. воды по отношению к общему весу смеси. Пример. 80 *г* абсолютно сухого аллилового крахмала (или 111 *г* товарного продукта с 28% воды) измельчают в ступке и переносят в трехгорлую склянку (500 *мл*), снабженную механич. мешалкой и обратным холодильником. При перемешивании вносят 200 *г* пластификатора — флексоля TWS. Нагревают на масляной бане до 90°; при этой т-ре смесь аллилкрахмала с пластификатором перемешивают 1 час и затем добавляют 5 *г* эмульгатора — тритона X — 100 и 3 *мл* 59%-ного NH_3 (или 2 *мл* конц. NH_3) при перемешивании в течение 15 мин., пока не получится вязкая водно-масляная эмульсия. Склянку с содержимым охлаждают на водяной бане до 40° и постепенно, при перемешивании, в нее добавляют воду в таком кол-ве, пока общее ее содержание не достигнет 170 *г* (считая в том числе и воду в аллиловом крахмале). Во время добавления воды эмульсия из вязкой водно-масляной превращается в подвижную масляно-водяную. По окончании процесса эмульсию охлаждают до ~20°. Размер ее частиц достигает 1 μ и менее, а стойкость составляет 2 месяца, при вязкости в 36 *спуаз*. Пленка, нанесенная на чистую стеклянную поверхность, высыхает в течение 10 мин. Изменяя кол-во ингредиентов смеси и т-ру при добавлении воды, можно получить эмульсии с другими показателями вязкости в пределах от 26 до 358 *спуаз*. Дана таблица весовых частей всех ингредиентов и т-ры для 8 эмульсий с вязкостью в указанных пределах. Н. Баканов

См. также: Р-ция пентоз с антроном 67352. Скорость окисления углеводов хромовой к-той 66856. Поведение производных 3,4-ангидрогалактозы по отношению к кислым реагентам 67594. Реверсия L-арабинозы и D-маннозы, катализируемая к-той 67593. О действии алюмогидрида лития на углеводы 67590. Определение воды в гранулированном сахаре 67353

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова*

68921. **Об устойчивости дрожжей к консервирующим средствам. Шельхорн** (Über die Resistenz von Hefezellen gegenüber Konservierungsmitteln. Schelhorn M. v.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und -Forsch., 1958, 107, № 3, 212—215 (нем.)

При культивировании дрожжей *Hansenula anomala* в среде, содержащей бензойную или салициловую к-ты, удавалось достичь повышения устойчивости культуры к указанным к-там. Подобная же устойчивость была получена у дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*. Однако клетки были устойчивыми только до определенной конц-ии к-т, выше которой развития не наблюдалось. В. Богданов

68922. **Брожение и окислительно-восстановительный потенциал. Мотоэ**, Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1957, 15, № 9, 388—396 (японск.)

68923. **Влияние концентрации среды и температуры на интенсивность размножения дрожжей. Саруханян Ф. Г.**, Микробиологиакан жоговацу. Айкакан ССР Гитутюннери Академиа, Микробиол. сб. АН АрмССР, 1958, вып. 9, 213—234 (рез. арм.)

Развитие дрожжевых клеток как исходных, так и термостойких культур (полученных из хлебных заквасок путем селекции) в солодовом сусле плотностью 7° при 25, 35 и 40° в течение 24 час. протекает одинаково, после чего энергичнее размножаются термостойкие штаммы. В сусле плотностью 14° при 35 и 40° интенсивнее размножаются термостойкие культуры дрожжей. Сравнительно с исходными, термостойкие дрожжи лучше развиваются в кислой заварке. Из резюме автора

68924. **Плесневение прессованных дрожжей как экологическое явление. Виндиш, Хербст** (Über das Beschlagen von Preßhefe als ökologische Erscheinung. Windisch Siegfried, Herbst Anne-Marie), Branntweinwirtschaft, 1958, 80, № 5, 101—108 (нем.)

Появление белого налета на прессованных дрожжах, завернутых в пергаментную бумагу, обусловлено наличием в них большого кол-ва посторонних грибов *Endomyces lactis*, развивающихся под пергаментом на поверхности бруска, в условиях влажной камеры; в процессе хранения дрожжей молочная плесень разлагает белковые в-ва дрожжей, что наносит ущерб их качеству. Прямыми опытами на синтетич. средах с добавкой тиамина, пиридоксина, пантотеновой к-ты, никотиновой к-ты, рибофлавина, биотина установлена степень размножения 6 штаммов *Endomyces lactis* 13 культур других грибов-вредителей дрожжевого произ-ва, 2 сахаромицетов и 11 культур молочнокислых бактерий. Молочная плесень не нуждается в в-вах роста и обогащает среду рибофлавином и пантотеновой к-той, однако на мелассовых средах этот гриб слабо размножается из-за неспособности использовать сахара среды: для накопления биомассы он нуждается в органич. к-тах. Молочнокислые бактерии в условиях произ-ва дрожжей на мелассе также не размножаются из-за недостатка в среде пантотеновой к-ты и рибофлавина. Если росту сахаромицетов сопутствуют одновременно молочнокислые бактерии и грибы молочной плесени, имеет место, с одной стороны, обильное развитие этих бактерий, благодаря наличию избытка ростовых в-в, поставляемых грибами, и, с другой стороны, накопление большого кол-ва биомассы *Endomyces lactis* за счет молочной к-ты, образуемой бактериальной микрофлорой. Таким образом экологич. условия при выращива-

ции дрожжей способствуют их порче при хранении вследствие плесневения. Е. Плевако

68925. **Сравнительное электронномикроскопическое изучение консервированных и неконсервированных дрожжей (*Saccharomyces cerevisiae*). Ф ю с с е р, В о л ь ф а р т - Б о т т е р м а н** (Vergleichende elektronenmikroskopische Untersuchung einkristallisierter und nicht einkristallisierter Hefen (*Saccharomyces cerevisiae*). F ü s s e r H., W o h l f a r t h - B o t t e r m a n n K. E.), Brauwissenschaft, 1957, **10**, № 11, 280—284 (нем.; рез. англ.)

С помощью электронного микроскопа произведена сравнительная оценка структуры хлебопекарных дрожжей, прессованных и консервированных безводн. Na_2SO_4, после длительного хранения в течение 1—4 лет. Описана техника приготовления тончайших срезов для микроскопирования с увеличением в 14 500 раз. Не замечено существенного различия в строении консервированных и свежих дрожжевых клеток. В консервированных дрожжевых клетках протоплазма гомогенна, мембрана обнажена, видно, что она различной толщины у старых и молодых клеток. В свежих дрожжах заметны включения в протоплазму, ясно видно образование дочерних почек на поверхности материнских клеток как у свежих, так и у консервированных дрожжей. Все консервированные дрожжи после 24-час. регенерации обнаруживали жизнеспособность, что позволяет положительно оценить этот метод обезвоживания дрожжей. Приведено 5 микрофотографий. Е. Плевако

68926. **Меласса как сырье для спиртовой и дрожжевой промышленности. С о ч и н с к и й** (Melasa jako surowiec dla przemysłu spirytusowego i drożdżowego. S o c z y ń s k i S t a n i s ł a w), Przem. spożywczy, 1958, **12**, № 1, 3—7 (польск.)

Рассмотрены способы оценки пригодности мелассы к использованию в качестве сырья в спирт. и дрожжевой пром-сти. Обобщен опыт переработки мелассы различного качества, в частности на з-дах ПНР. Библ. 45 назв. Г. Ошмян

68927. **Исследование спиртового брожения мелассы (Часть 9). Увеличение и уменьшение содержания ацетальдегида при спиртовом брожении мелассы. С и т и д з и, Д а д з а й, К а т о,** Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1956, **14**, № 3, 10—16 (японск.)

Наибольшее кол-во ацетальдегида (50—100 *мг/л*) содержится в мелассовом сусле в период максим. интенсивности спирт. брожения. В этот период до 4 *г/л* добавленного в сусло ацетальдегида превращается в спирт, не влияя на основной процесс. Часть 8 см. РЖХим, 1958, 51751. Ким Су Ен

68928. **Сбраживание сиропов дрожжами. Р а м у ш - Б а р е т т у** (Fermentacão de xaropes por levaduras. R á m o s B a r r e t o C a r l o s), Rev. quím. industr., 1957, **26**, № 306, 20—22 (порт.; рез. англ.)

Выделен и классифицирован штамм *Saccharomyces cerevisiae*, развивающийся в р-рах, содержащих 0,08—1,0 *г/мл* сахара. Этот штамм образует 4,5% этанола (от кол-ва бражки) и 0,5% этилацетата. Г. Н.

68929. **Брагоперегонные аппараты, способы перегонки, состав получаемого спирта. Часть I. Н о с и р о.** Часть II. **Н о с и р о, Я м а д з а к и, О к у, Ц у к а д а,** Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew. Japan, 1956, **51**, № 11, 808—803; № 12, 906—898 (японск.)

68930. **О происхождении и составе сивушного масла. Б р а у** (Review on the origin and composition of fusel oil. B r a u H e r m i n i o M. Techn. Paper. Univ. Puerto Rico Agric. Experim. Stat., 1957, № 17, **30**, pp. ill.) (англ.; рез. исп.)

Обзор по теории образования сивушного масла (СМ) в процессе спирт. брожения и зависимости его состава от качества сырья, состава питательных в-в среды и применяемой технологии брожения, а также по вопросам, связанным с увеличением относительного кол-ва СМ, образуемого при спирт. брожении. Приведены показатели выхода СМ из различных видов сырья и содержания СМ в отдельных спиртных напитках. Библ. 164 назв. Г. Ошмян

68931. **Ликеро-водочный завод в СССР. М о н а с т е р с к и й** (Fabryka wódek i likierów w ZSSR. M o n a s t e r s k i W i t o l d), Przem. fermentacyjny, 1958, **2**, № 2, 48—52 (польск.)

Описаны достижения в области механизации процессов мойки бутылок и розлива готовой продукции на крупных ликеро-водочных з-дах СССР за 1954—1957 гг. Сопоставлены способы произ-ва в ПНР и СССР и сделаны выводы по усовершенствованию отечественного произ-ва. Г. Ошмян

68932. **Применение стеклянных трубопроводов на Рязанском ликеро-водочном заводе. С у л я е в Л.,** За индустр. Рязань. Бюл. техн.-экон. информ., 1958, № 4, 28—29

На Рязанском з-де смонтированы стационарные стеклотрубопроводы сечением 50 и 75 *мм* в ликерном и розливо-моечном цехах, общей протяженностью ~ 500 *м*. Стеклянные трубопроводы различного сечения длиной 3 *м* изготовляются из боросиликатного стекла, выдерживают резкие колебания т-ры (80—100°) и давление ⩽ 6 *атм*, благодаря высокой хим. устойчивости пригодны взамен труб из свинца, меди, высоколегированных сталей. Г. Н.

68933. **Причины образования мути в сортовых водках и ее характеристика. Ц е с л я к** (Przyczyny powstawania oraz charakterystyka zmętnień w wódkach gatunkowych. C i e ś l a k J a n), Przem. fermentacyjny, 1958, **2**, № 2, 55—58 (польск.)

Краткое изложение данных Фархмина (РЖХим, 1958, 37796) о составе мути и причинах ее образования в спиртных напитках. Г. Ошмян

68934. **Контрольные приборы в водочном производстве. II. Ч о к а н** (Aparate de control pentru rachiuri. II. C i o c a n C.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 4, 10—13 (рум.)

Часть I см. РЖХим, 1958, 26747. Г. Н.

68935. **Окислительно-восстановительные потенциалы натурального и искусственного сакэ. Части IV—VII. М и я т и, К а я х а р а** (M i y a c h i N o b o r u, K a y a h a r a K e n j i), Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, **30**, № 12, 770—777; 1957, **31**, № 1, 61—67; № 2, 145—150; № 4, 229—233 (японск.)

Часть III см. РЖХим, 1957, 75872.

68936. **Связь между спиртовым брожением и ферментной системой жидкого койи. Ф у к а н э,** Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1956, **34**, № 12, 602—606. Discuss., 606 (японск.)

68937. **Качество сои и соевого койи. С у г и т а,** Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1956, **34**, № 12, 607—611. Discuss., **34**, 611—612 (японск.)

68938. **О появлении бактериофагов при бутанолацетоновом брожении. Ц у к** (Adatok a butanol-acetonos erjesztésénél fellépõ bakteriofág járványokról. T s u k A n d r á s), Élelm. ipar, 1957, **11**, № 3-4, 95—98 (венг.)

Предполагают участие бактериофагов (Б) в периодич. нарушениях процесса ацетонобутилового брожения. Электронномикроскопич. фотосъемки показали, что Б присутствуют всегда, но не нарушают обычно процесса произ-ва. Периодически (в Венгрии обычно зимой) по еще не известным причинам активность Б резко возрастает и брожение тормозится или идет с образованием этанола. Одновременно наблюдается резкое изменение физ.-хим. характеристик среды и в морфологии бактерий. Молодые культуры бо-

лее чувствительны, чем старые. Создание «иммунитета» (пат. США 1668814 и 2132358) не дает результата.
С. Розенфельд

68939. **Получение *l*-глутаминовой кислоты путем брожения. Асаи, Аида, Оиси** (Asai Toshinobu, Aide Ko, Oishi Kunio), Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1957, 15, № 9, 371—379 (японск.)

В среде, содержащей (в *г/л*): глюкозы 20, NH_4Cl 7, KH_2PO_4 1 и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,5, с pH 7,0 (значение pH установлено добавкой 0,5% $CaCO_3$), и обсемененной *micrococcus varians*, 23% глюкозы сбраживается с образованием *l*-глутаминовой к-ты (т. пл. 222—3°, $[\alpha]^{20}D$ —31,5°) α-кетоглутарата (очевидно являющегося промежуточным продуктом при получении глутаминовой к-ты), *l*-аспарагиновая к-та также найдена в небольших кол-вах. А. Вавилова

68940. **Производство молочной кислоты сбраживанием крахмалистого сырья. Крайован** (Dobivanje mliječne kiseline vrijenjem škrobnih sirovina. Krajovan Vojislav), Kemija u industriji, 1957, 6, № 12, 361—365 (сербо-хорв.; рез. англ., нем.)

Пищевая молочная к-та (I) не может быть получена сбраживанием мелассы. Показана возможность произ-ва I сбраживанием крахмалистого сырья (кукурузы) при помощи *Lactobacillus Delbrücki* после гидролиза до мальтозы. Применение стимуляторов роста и термолабильных в-в солода сокращает длительность брожения с 5 до 1 суток. Г. Н.

68941. **Антибиотики в бродильной промышленности. Гросман** (Antibiotika im Gärungsgewerbe. Grossmann H. G.), Lebensmittel-Ind., 1958, 5, № 3, 138—140 (нем.)

Обзор достижений в области применения антибиотиков для борьбы с посторонней микрофлорой в пивоваренной и винодельческой пром-сти. Библ. 9 назв. Г. Ошмян

68942. **Происхождение, производство, свойства и использование в пивоварении бактериальных препаратов α-амилазы. Вайан** (L'origine, la fabrication, les propriétés et l'utilisation en brasserie de l'alpha-amylase bactérienne. Vaillant Jean-Marie), Fermentatio, 1958, № 2, 99—126 (франц.; рез. флам.)

См. РЖХим, 1957, 73168. А. Е.

68943. **О пастеризации пива. Ирьон** (Préparation de la bière en vue de la pasteurisation. Urion E.), Brasserie, 1958, 13, № 138, 51—56 (франц.)

Обсуждены изменения органолептич. качеств пива при пастеризации и меры, предупреждающие ухудшение его цвета и вкуса. А. Емельянов

68944. **Биокондуктометрическое определение сбраживаемых сахаров при производстве пива. Дыр, Моштек** (Biokonduktometrická detekce zkvasitelných cukrů při výrobě piva. Dyr Josef, Moštek Josef), Kvasný průmysl, 1958, 4, № 3, 50—53 (чешск.; рез. русск., нем.)

Рассмотрены сравнительные данные хим. и биохим. (с помощью дрожжей) определения кол-ва сбраживаемых сахаров сусла на различных стадиях произ-ва пива. А. Емельянов

68945. **Кинетика сушки солода. Попов В. И.**, Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1958, вып. 11, 197—207

Расчеты продолжительности сушки солода производились по приближенному ур-нию кривой сушки А. В. Лыкова: $\ln(W - W_p) = \ln(W_{k.n} - W_p) - K\tau$, где W, W_p и $W_{k.n}$ — начальная, равновесная и приведенная критич. влажность продукта в процентах к весу сухих в-в, K — коэф. сушки, τ — продолжительность сушки. Экспериментально установлены коэф. сушки при постоянном и переменном режиме. Критериальное ур-ние А. В. Лыкова, определяющее поле уд. массосодержаний, использовано при обработке результатов опытных сушек солода. Полученные ур-ния дают возможность точного расчета продолжительности сушки по этапам при переменном режиме. Показана возможность сокращения сушки солода (с 36 и 24 час. до 12 и 10 час.) при значительном насыщении влагой (до 70%) отработанного воздуха. А. Емельянов

68946. **Виноделие и химия. Веркамп** (Bereiding van wijn en chemie. Veerkamp J. H.), Analyst (Nederl.), 1958, 13, № 4, 74—78 (гол.)

68947. **Проблемы направленного брожения в виноделии. Василевский** (Zagadnienia fermentacji kierowanych w winiarstwie. Wasilewski Zygmunt), Przem. spożywczy, 1958, 12, № 1, 7—10 (польск.)

Обзор современных способов селекции дрожжей, борьбы с посторонней микрофлорой в процессе сбраживания виноградного сусла и регулирования скорости брожения в условиях периодич. и непрерывного ведения процессов. Библ. 37 назв. Г. Ошмян

68948. **Углекислота и виноделие. Неделчев** (Въглеродният двуокис и винопроизводството. Неделчев Неделчо), Лозарство и винарство, 1958, 7, № 1, 25—28 (болг.)

68949. **Опытное приготовление десертных вин. Часть V. Производство портвейна. Мураки, Масуда, Тада** (Muraki Hiroyuki, Masuda Hiroshi, Tada Seiji), Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan, 1956, 51, № 10, 46—43 (японск.)

Часть IV см. РЖХим, 1958, 9574.

68950. **Опытное приготовление десертных вин. Часть VI. Херес (4). Об искусственном подвяливании винограда. Часть VII. Херес (5). Тепловая обработка. Оцука, Масуда** (Otsuka Ken-ich, Masuda Hiroshi), Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew. Japan, 1956, 51, № 11, 786—784; 783—780 (японск.)

68951. **К вопросу о рациональных способах подготовки растительных специй при производстве вермута. Казакова Г. Е.**, Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол., 1958, № 1, 109—112

Установлено, что район произрастания растений влияет на содержание и состав эфирного масла (ЭМ). Полынь и мята южных районов содержат пониженные кол-ва ЭМ. Органолептич. свойства вермута определяются главным образом составом ЭМ, а не его кол-вом; рекомендуют применение полыни Симферопольского района. Настаивание специй для вермута следует вести на винно-спирт. смеси крепостью 50 об.% в течение 10 суток и затем на виноматериале крепостью 18 об.% в течение 5 суток. При этом способе сокращается длительность настаивания, снижаются потери спирта и улучшаются органолептич. свойства вермута. Из резюме автора

68952. **Улучшение запаха и вкуса белого вина. I. Использование обезжиренной соевой муки. Като, Итикава, Судзуки** (Kato Mikio, Ichikawa Motohide, Shuzui Kisetsu), Катаку кэнкюдзё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1956, 32, № 6, 224—233 (японск.)

68953. **Обнаружение глюконовой кислоты в болгарских винах методом бумажной хроматографии. Никова Зинаида С.**, Докл. Болг. АН, 1957, 10, № 5, 375—378 (рез. франц.)

Установлена возможность обнаружения в винах глюконовой к-ты при помощи восходящей хроматографии на бумаге. В качестве р-рителя применен насыщ. водой *н*-бутиловый спирт, смешанный с 5% муравьиной к-ты, в качестве проявителя 0,04%-ный спирт. р-р бромфенолового синего (*Rf* 0,23). Установлено, что все вина содержат небольшое кол-во глюконовой к-ты. Г. Н.

68954. **Контроль качества вин и методика контроля.** Вьейра-ди-Кампуш (Le contrôle des vins et l'analyse de contrôle. Vieira de Campos Coetano), Bull. Office internat. vin, 1956, 29, № 299, VII Congr. internat. vigne et vin, 337 (франц.)
См. РЖХим, 1957, 21362.

68955. **Определение глицерина и 2,3-бутиленгликоля в винах. Вечер А. С., Улитин О. А.**, Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол., 1958, № 1, 103—108
Установлено, что при определении содержания глицерина колориметрич. методом по р-ции образовавшегося формальдегида с хромотроповой к-той можно получить результаты, не зависящие от содержания в вине 2,3-бутиленгликоля (I). Обработка вин основным Pb-ацетатом и негашеной известью, а затем окисление йодной к-той позволяют найти кол-ва глицерина и I, пошедшие на восстановление йодной к-ты. Разница между кол-вом глицерина, найденным непосредственным окислением йодной к-той обработанного вина и найденным колориметрич. методом, дает возможность определить содержание I. Из резюме авторов

68956. **Изучение винограда сорта Димят из района Преслава и коньячного спирта из него. Дюлгеров** (Проучване на гроздето и конячния дестилат от сорта Димят в района на Преслав. Дюлгеров Георги М.), Лозарство и винарство, 1958, 7, № 1, 28—33 (болг.)

68957. **Изменение бродильных свойств дрожжей в зависимости от условий среды. Саруханян Ф. Г., Севоян А. Г.**, Микробиологиакан жоговацу. Айкакан ССР Гитутюннери Академиа, Микробиол. сб. АН АрмССР, 1958, вып. 9, 235—258 (рез. арм.)
Установлено, что дрожжи *Saccharomyces ellips. (vini)* из различных мест обитания (осадки виноградных вин, плоды абрикоса, лесные груши) после длительного культивирования в разных плодовых суслах могут вести правильный процесс брожения. Сравнительно легко поддаются адаптации дрожжи в слабокислотных суслах (тутовом, абрикосовом, грушевом). В кислых (вишневом, кизиловом, ежевичном) дрожжи трудно поддаются адаптации, а некоторые погибают. Кол-во образуемой биомассы у адаптированных дрожжей по сравнению с первоначальными культурами увеличивается. Из резюме автора

68958. **Перспективы развития производства газированных вод. Свежинский** (Perspektywy rozwoju produkcji wód gazowanych. Swieżyński Tadeusz), Przem. fermentacyjny, 1958, 2, № 2, 68—69 (польск.)
Обоснована необходимость увеличения произ-ва газированных вод в ПНР и рассмотрены пути его осуществления. Г. Ошмян

68959. **Безалкогольные ароматные напитки, их история и характеристика. II. Лимонады. III. Имбирное пиво. Битти** (Soft drink flavours their history and characteristics. II. Lemonade. III. Ginger Ale. Beattie George B.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1957, 48, № 4, 184—189; № 6, 312—317 (англ.)
II. Обзор. Библ. 56 назв.
III. Обзор. Библ. 49 назв. Часть I см. РЖХим, 1958, 6190. Е. Смольянинова

68960. **Расчет количеств винной, лимонной и молочной кислот при составлении рецептур прохладительных напитков. Кораль** (Obliczanie ilości kwasów: winowego, cytrynowego i mlekowego przy ustalaniu receptur napojów chłodzących. Koral Bolesław), Przem. fermentacyjny, 1958, 2, № 2, 65—67 (польск.)
Даны практич. указания по расчету необходимых для приготовления напитков кол-в колера и сахарного сиропа в зависимости от заданных показателей цветности и сахаристости готового напитка. Приведены кол-ва винной, лимонной и молочной к-т, дающие равноценные вкусовые ощущения. Г. Ошмян

68961 П. **Приготовление ароматизирующих растворов для использования при производстве искусственного сакэ. Кобаяси Сигэхиса, Саруно Риндзиро, Фурукава Тосиюки** [Нихон сюруй кабусики кайся]. Японск. пат. 2100, 23.03.56
Патентуется способ устранения неприятного запаха синтетич. сакэ обработкой синтетич. ароматизирующего р-ра сильноосновной анионообменной смолой. К 250 *г* пивных дрожжей при перемешивании добавляют 500 *мл* 3%-ного водн. р-ра этилацетата, поддерживают т-ру 45—50° в течение 15—20 час.; с помощью центрифугирования отделяют осадок пивных дрожжей, отгоняют в вакууме этилацетат, затем добавляют воду до 500 *мл*. Этот р-р очищают при помощи 25—30 *см*³ анионообменной смолы, отработанной 10%-ным р-ром NaOH, затем 10%-ной H_3PO_4. 1 объем очищ. р-ра смешивают с 2 объемами рисовой закваски, добавляют 100 *г* глюкозы и проводят брожение при 10—20° в течение 10—15 суток; затем фильтруют и получают 700—750 *мл* ароматизирующего р-ра, который добавляют к 18 *л* сакэ. В. Каратаев

68962 П. **Получение α-кетоглутаровой кислоты из сахара. Катагири Хидэо, Сахаси Каити, Хори Син'ити** [Адзи но мото кабусики кайся]. Японск. пат. 395, 26.01.55
Для получения α-кетоглутаровой к-ты (I) с выходом до 50% при культивировании бактерий *Escherichia coli* и *Bacillus proteus* в р-ре сахаров, применяют нейтр. среду и продувание через среду большого кол-ва воздуха или встряхивание. Для *Escherichia coli* среда содержит 2—3% глюкозы и 0,05—0,1% фосфорнокислого аммония. Добавляют 2—3% $CaCO_3$ до нейтр. р-ции и встряхивают при 30—40° (~ 130 встряхиваний в 1 мин.). Через 3—7 дней образуется значительное кол-во I, которое определяется по образованию 2,4-динитрофенилгидразона. I выделяют сначала в виде Са-соли, затем в чистом состоянии. В. Каратаев

68963 П. **Способ и аппаратура для обработки спиртовых жидкостей.** (Procédé de traitement de composés alcooliques et appareillage permettant la mise en oeuvre de ce procédé) [Ferdinand Gros.]. Франц. пат. 1133053, 20.03.57
Патентуется способ и аппаратура для ускорения старения спиртных напитков (и парфюмерных изделий, содержащих сп.) воздействием электромагнитного поля с частотой колебаний 30—66 *Мгц*. Продолжительность обработки и длину волны выбирают в зависимости от содержания спирта в изделии: при содержании спирта < 20% длительность 20 мин., длина волны 9 *м*; при содержании 20—45% спирта 30 мин., длина волны 6—7 *м*; при > 45% спирта 40—60 мин., длина волны 4,5—6 *м*. Приведена схема аппаратуры. Предусмотрены варианты периодич. или непрерывной обработки изделий. Г. Ошмян

68964 П. **Производство искусственной кокосовой воды. Луке** (Production of synthetic coconut water. Luque Eliseo). Пат. США 2776891, 8.01.57
Хорошо измельченную мякоть кокосов обрабатывают при ~ 38—66° водой (35—40 вес.%) от сиропообразной дисперсии отжимают под давлением кокосовое молоко, отделяют от него жидкую часть и оставляют для разделения (8—20 час. 18—27°) на водн. компонент и твердое кокосовое масло, содержащее примеси и остатки воды. От последних освобождаются нагреванием, отделяют также примеси. Чистое кокосовое масло экстрагируют смесью спирта с горячей водой при перемешивании в химически инертном сосуде для извлечения растворимых в спирте компонентов,

обусловливающих характерный запах и вкус кокосового масла. Спирт. р-р этих в-в разбавляют, сатурируют и разливают готовый напиток. Г. Молдованская

См. также: Особенности потребления фосфата дрожжами в зависимости от субстрата и дозы облучения УФ-лучами 26033Бх. Механизм действия антигрибных антибиотиков на дрожжи 26069Бх. Сбраживание глюкозы до молочной к-ты 26029Бх. Усиление способности *Aspergillus niger* образовывать лимонную к-ту 26019Бх. Пиво в древности 66427. Ректификация 67730—67734, 67736. Сточные воды пивоваренных з-дов 67923

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова, А. Л. Прогорович*

68965. **Проблемы развития пищевой промышленности. Монтаг** (Einige Probleme der bisherigen und künftigen Entwicklung der Lebensmittelindustrie. Montag Rolf), Lebensmittel-Ind., 1958, 5, № 2, 51—59 (нем.)

Экономический и технич. обзор состояния пищевой пром-сти ГДР. Т. Сабурова

68966. **Задачи научно-исследовательских институтов пищевой промышленности ГДР. Бергандер** (Die Aufgaben der wissenschaftlichen Institutionen unserer Lebensmittelindustrie. Bergander E.), Lebensmittel-Ind., 1958, 5, № 2, 70—76 (нем.)

Приводится перечень н.-и. ин-тов пищевой пром-сти ГДР и дается краткий обзор направления и тематики их работы. Т. Сабурова

68967. **Температура хранения замороженных продуктов. Бекстрём** (Frysta varors lagringstemperatur. Bäckström Matts), Kyltekn. tidskr., 1956, 15, № 5, 55—58 (шведск.)

Шведское объединение специалистов холодильной пром-сти 15 мая 1956 г. рекомендовало т-ру не более —18° для кратковременного хранения замороженных продуктов на розничных складах (до 1 месяца) и не более —25° для длительного хранения на оптовых складах. Бюро по технике глубокого замораживания предлагает принять в качестве единой нормы для складов замороженных продуктов т-ру не более —25°. С целью выяснения, нужна ли такая т-ра во всех случаях, рассмотрена зависимость между т-рами и сроками хранения мяса, птицы, нежирной и жирной рыбы, животного жира, масла, плодов и овощей. Делается предварительный вывод, что на складах долговременного хранения в зависимости от вида продуктов и сроков их хранения необходима т-ра от —18 до —25° и для розничных складов от —10 до —20°. Л. Кондратьева

68968. **Пищевые добавки и замороженные пищевые продукты. Дейвисон** (Food additives and frozen foods. Davison F. B.), Austral. Food Manufact., 1958, 27, № 7, 20, 22 (англ.)

Обзор по вопросам применения сахара, кукурузной патоки, SO_2 и Na-глутамата при произ-ве замороженных пищевых продуктов. Г. Н.

68969. **Влияние на качество продуктов условий холодильного хранения, принятых на холодильниках в ФРГ. Гутшмидт** (Über den Einfluss der in deutschen Gemeinschaftsgefrieranlagen üblichen Gefrier- und Lagerbedingungen auf die Qualität der Lebensmittel. Gutschmidt J.), Kältetechnik, 1958, 10, № 2, 38—49 (нем.; рез. англ., франц.)

Изучено влияние замораживания и холодильного хранения на качество цветной капусты, овощной фасоли, зеленого горошка, огурцов, спаржи, земляники, малины, смородины, свинины. Органолептич. оценка дополнялась физ.-хим. исследованиями. Показано, что большинство продуктов можно замораживать в камерах при —18° и хранить в мелкой расфасовке (~ 1 *кг*) с незначительной потерей качества. Свинину рекомендуется замораживать в токе холодного воздуха или в контактных морозильных камерах. Приведена зависимость между т-рой и возможной продолжительностью хранения некоторых продуктов. В зависимости от их характера продукты можно хранить при —18° от 5 месяцев (свинина) до 12 месяцев (зеленый горошек). Резюме автора

68970. **Машины для снегования пищевых продуктов. Бобков В.**, Холодильн. техника, 1958, № 2, 38—42 (рез. англ.)

Искусственное снегование может улучшить условия кратковременного хранения скоропортящихся пищевых продуктов и, возможно, длительного хранения овощей, мороженого мяса, рыбы. Проведена работа по применению для снегования отечественного оборудования. Описан снеговальный аппарат СА-5, смонтированный из переделанной дробилки КПД-3М и вентилятора ПМП-320. В дробилке искусств. лед измельчается до размера ореха, а затем в вентиляторе до гранул диам. 3—6 *мм*. При испытании на снегование 1 *т* овощей (охлаждение с 20 до 5° и 1—2 суточное хранение) расходовалось ~ 0,4 *т* льда, 0,88 *квт-ч*. Охлажд. и увлажненные снегом огурцы, лук, редис, салат почти не меняли вес и качество в течение 1—2 суток после снегования. Г. Н.

68971. **Производство и потребление холода в пищевой промышленности Югославии. Симончич** (Proizvodnja i primena hladnoće u privredi. Simončić Joško J.), Tehnika, 1958, 13, № 1, Prehran. ind., 12, № 1, 1—4 (сербо-хорв.; рез. франц.)

68972. **Консервирование пищевых продуктов. Клифкорн** (Canning of foods. Clifcorn L. E.), Refrig. Engng, 1958, 66, № 3, 74, 76—77 (англ.)

Обзор принятых в пром-сти методов стерилизации пищевых продуктов. Отмечаются преимущества мгновенной пастеризации. Указывается на необходимость хранения консервов при т-ре ⩽ 21°. Для обеспечения высокой сохраняемости аскорбиновой к-ты (96%) цитрусовые концентраты рекомендуется хранить при 4—10°, хранение при более низкой т-ре нерентабельно. Т. Сабурова

68973. **Консервирование облучением. Эрбейн** (Preservation by irradiation. Urbain W. M.), Refrig. Engng, 1958, 66, № 3, 68, 70, 72 (англ.)

68974. **Применение излучений для стерилизации и консервирования. Видаль** (L'application des radiations à la stérilisation et à la conservations. Vidal Pierre), Rev. gén. froid, 1957, 34, № 12, 1245—1263 (франц.)

Обсуждаются вопросы, связанные с применением ионизирующих излучений для консервирования и удлинения срока хранения пищевых продуктов. Метод требует дальнейшего уточнения и разработки, но несомненно найдет себе широкое применение в пром-сти. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 34196. Т. Сабурова

68975. **Применение ионизирующих излучений для консервирования пищевых продуктов. Хейльперн** (Utilizarea radiaţiilor ionizante în conservarea alimentelor. Heilpern J.), Igiena, 1958, 7, № 1, 51—59 (рум.)

Обзор. Библ. 25 назв.

68976. **Химические способы консервирования пищевых продуктов. Скрамлик** (Über Konservierung von Lebensmitteln auf chemischem Wege. Skramlik Emil von), Riechstoffe und Aromen, 1958, 8, № 5, 156—158 (нем.)

68977. **Консервная промышленность и вопросы санитарии. Куаньре-Девиллер** (Les industries de la conserve et le souci de l'hygiène bactériologique. Coignerai-Devillers L., m-me), Rev. conserve France et Union franç., 1957, № 10, 55, 58—59 (франц.)

Излагаются основы санитарно-бактериологич. контроля консервного произ-ва. Подчеркивается значение надлежащего санитарного состояния произ-ва для обеспечения высокого качества продукции. Т. Сабурова

68978. **Достижения в области сушки в вакууме пищевых продуктов в Англии. Хансон** (Advances in vacuum dehydration in the United Kingdom. Hanson Sidney W. F.), Food Technol., 1958, 12, № 4, 194—195 (англ.)

Обзор. Библ. 5 назв.

68979. **Быстрые методы бактериологического производственного контроля. Часть 1. Чарлетт** (Rapid techniques in industrial microbiology. Part 1. Charlett S. M.), Food Manufact., 1958, 33, № 4, 137—142 (англ.)

Перечислено и описано основное простейшее оборудование, необходимое для организации санитарно-бактериологич. контроля пищевого произ-ва. Описана методика взятия смывов и определения общей обсемененности способом прямого микроскопирования. Т. С.

68980. **О применении мембранной фильтрации для определения бактерий в пищевых продуктах. Тон** (Om anvendelsen av membranfiltrasjon til påvisning av kimer i næringsmiddelindustrien. Thon D.), Tidsskr. næringsmiddelind., 1956, 9, № 8, 173-175 (норв.)

Отмечается простота, быстрота и удобство мембранной фильтрации (МФ). Рассмотрены возможности применения МФ не только для анализа питьевой воды и сточных вод, но также самых различных пищевых продуктов (молока, пива, мяса, маргарина, мороженого и т. п.), специй, медикаментов, МФ позволяет не только отфильтровывать микроорганизмы, но и выделять их для определения, перенося на соответствующую среду. Л. Кондратьева

68981. **Работы Всесоюзного научно-исследовательского института зерна. Каминский** (Prace Wszechzwiązkowego Naukowo-Badawczego Instytutu Ziarna. Kamiński Edward), Przegl. zboż.-młynarski, 1958, 2, № 4, Biul. inform. Inst. zboż., № 2, 13—16 (польск.)

68982. **К вопросу об оценке влажности зерна. Шефер** (Gedanken zur Beurteilung des Feuchtigkeitsgehaltes von Getreide. Schäfer W.), Mühle, 1958, 95, № 14, 190—191 (нем.)

68983. **Определение влажности зерна. Сообщение V. Оценка зерна по его влажности. Шефер, Зейбель** (Problematik und Durchführung der Feuchtigkeitsbestimmung bei Getreide. V. Mitt. Bewertung des Getreides nach seinem Feuchtigkeitsgehalt. Schäfer W., Seibel W.), Mühle, 1958, 95, № 6, 70—71 (нем.) Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 51815. А. Емельянов

68984. **Эталонный аппарат для испытания различных приборов, применяемых для определения влажности зерна. Хесс, Ах** (Ein Normalgerät für die Prüfung von Meßgeräten zur Bestimmung des Wassergehalts von Getreide. Hess E., Ach K.-H.), Wiss. Abhandl. Phys.-techn. Bundesanst., 1956 (1957), 8, № 2, 319—324 (нем.)

Дано описание и характеристика работы аппарата для определения влажности зерна при 100° в вакууме 20 *мм* рт. ст., состоящего из вакуум-сушильного шкафа и масляного насоса и снабженного измерительными и регулирующими приборами. Сушка двух параллельных образцов измельченного зерна заканчивается в 3 часа. Зерно с влажностью $> 18\%$ предварительно подсушивают при 50°. Точность определения $\pm 0{,}01\%$. А. Емельянов

68985. **Изучение приборов для определения влажности зерна. Хесс, Ах** (Untersuchungen an Meßgeräten zur Bestimmung des Wassergehaltes von Getreide. Hess E., Ach K.-H.), Wiss. Abhandl. Phys.-techn. Bundesanst., 1956 (1957), 8, № 2, 325—328; «Müllerei», 1956, 9, № 28, 381—382, № 30. 424 (нем.)

Рассмотрены результаты определения влажности пшеницы, ржи, овса и ячменя с помощью 9 различных приборов сравнительно с эталонным аппаратом. Приведена таблица, характеризующая точность работы проверенных приборов. А. Емельянов

68986. **Дистанционный контроль температуры зерна в силосах элеваторов. Железняк Е. А.,** Тр. Научно-техн. о-ва мукомольн. и круп. пром-сти и элеват. х-ва, 1958, вып. 6, 51—102

Приведены описание и критич. оценка различных электротермич. установок для дистанционного замера т-ры зерна в силосах элеваторов [установки Зелени, Сименса, Саратовского университета, Нагема, Киевского з-да электроприборов (ДКТ-2, ДКТ-4, ДКТЭ-4), Канадской ф-мы РТС], а также результаты испытания ДКТ и анализ данных замера т-р зерновой массы в силосах. А. Е.

68987. **Просо и пшенная крупа. Каминская** (Proso i kasza jaglana. Kamińska Krystyna), Przegl. zboż.-młynarski, 1957, 1, № 8, 21—23 (польск.)

Данные о хим. составе и пищевой ценности. З. Ф.

68988. **Условия складского хранения риса. Корбетта** (Condizioni di conservazione del risone in magazzino. Corbetta G.), Riso, 1958, 7, № 3, 9—15 (итал.)

Установлено, что рис хорошо сохраняется при т-ре $\leqslant 15°$ и относительной влажности воздуха $\leqslant 15\%$. Г. Н.

68989. **Производство взорванных зерен из кукурузы. Обзор литературы. Горун Е. Г.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 6, 46—48

68990. **Географическое размещение мукомольной промышленности СССР. Хлопков В. Ф.,** Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 17, 114—120

68991. **Проблемы кондиционирования зерна. Клеве** (Konditionierungsprobleme. Cleve H.), Mühle, 1958, 95, № 14, 182—185 (нем.)

Рассмотрены изменения мукомольных и хлебопекарных качеств твердой и мягкой пшениц после горячего ($\sim 70°$) кондиционирования. Для улучшения мукомольных качеств пшеницы кондиционирование проводят при 40°, для повышения ее хлебопекарного достоинства — при более высокой т-ре ($> 42°$). А. Емельянов

68992. **Изменение химического состава и хлебопекарных свойств муки при кратковременном хранении насыпью. Пратт** (Chemical and baking changes which occur in bulk flour during short-term storage. Pratt D. B., Jr), Cereal Sci. Today, 1957, 2, № 7, 191—195 (англ.)

Исследованы изменения в свежесмолотой отбеленной хлебопекарной муке (М) сорта патент, содержащей 0,43% золы и 12,10% белка, с нормальной хлебопекарной силой при хранении в течение 3 недель (октябрь-ноябрь) насыпью в ж.-д. вагоне. Определяли колебания т-ры и относительной влажности воздуха и содержание в нем O_2 и CO_2. В образцах М, отбираемых через день, определяли: влажность, содержание золы, белка, мальтозы, вязкость водно-мучной болтушки по амилографу, общее кол-во редуцирующих в-в, газообразующую способность, микрофлору. Экстенсографом и фаринографом исследовали. физ. свойства теста. Хлебопекарное испытание производили опарным способом с оценкой отбираемых образцов хлеба по объему и балльной шкале. Влагопоглотительная способность М, продолжительность замеса и брожения, питание для

дрожжей были приняты для всех опытов одинаковыми по выпечкам из свежесмолотой М. Проводили контрольные выпечки из той же М, хранившейся соответствующие сроки в мешках, а также охлажд. М, отбираемой после 8-дневного хранения в вагоне и выдерживаемой около —18°. Опытами установлены некоторые изменения хим. и физ. свойств М и других показателей в основном в период от 7 до 11 дня хранения. Понижались кол-ва мальтозы и редуцирующих в-в, повышалась вязкость водно-мучной болтушки. Наблюдали изменения в физ. свойствах теста. Анализы воздуха показали уменьшение кол-ва O_2 и увеличение CO_2, происходящее за счет процессов дыхания М и жизнедеятельности увеличивающегося кол-ва бактерий и плесеней. Отмеченные изменения практически не отразились на качестве хлеба промышленного про-из-ва. Отмечались моложавость и липкость опары и теста при выпечках из М периода наибольших изменений. Разницы в качестве хлеба из М, хранившейся насыпью и в мешках 8 и 20 дней, не установлено. М, хранившаяся в мешках, содержала меньше бактерий.

В. Базарнова

68993. **Запах и вкус зерна и продуктов его переработки. Ренский** (Zapach i smak zbóż oraz ich przetworów. Reński Antoni L.), Przegl. zboż.-młynarski, 1957, **1**, № 8, 18—20 (польск.)

Приведены теоретич. данные и практич. советы по иследованию зерна на вкус и запах. В-ва, влияющие на запах, состоят из органич. к-т и ароматич. в-в. Естественный запах и вкус зерна в момент его созревания изменяются в процессе его хранения и переработки вследствие биохим. процессов. З. Фабинский

68994. **Гранулометрический анализ муки. Кроули** (Particle size analysis. Crowley Paul R.), Milling Prod., 1958, **23**, № 4, 7, 22—23; Northwest. Miller, 1958, **259**, № 14, Sec. 2, A3, A18—A19 (англ.)

Обсуждены вопросы: значение величины частиц муки для ее хлебопекарного достоинства; ситовой и микроскопич. анализ; пробы на седиментацию. А. Е.

68995. **Быстрый метод изготовления муки для испытания на фаринографе. Шлезингер** (A rapid method for the production of flour for testing by farinography. Schlesinger Jeff), Cereal Chem., 1957, **34**, № 6, 433—436 (англ.)

Для изготовления муки рекомендуется использовать контактные валки влагомера Уестона (ранее Таг-Хеппенштaля) и рассева с круговым движением. 450 *г* зерна пшеницы размельчают за 5 мин. с выходом муки ~ 15%, используемой для испытания на фаринографе (с месилкой емк. 50 *г*). Фаринограммы, полученные для этой муки, сравнивали с фаринограммами муки из тех же образцов пшеницы, выработанной из 1500 *г* кондиционированного зерна на эксперим. мельнице Бюлера (выход 67%, зольность 0,40%). Подсчитанный коэф. корреляции для характеристик кривых составлял для начальной фазы (с момента залива воды до пересечения линии на фаринограмме = 500 ед.) 0,467 и для фазы, характеризующей стабильность теста, 0,861. Быстрый метод размола муки рекомендуется при испытаниях на фаринографе большого кол-ва образцов. По полученным фаринограммам можно классифицировать партии зерна и составлять помольные смеси.

В. Базарнова

68996. **Проблемы производства высококачественных хлебо-булочных изделий. Илич** (Problemi proizvodnje kvalitetnog hleba i peciva. Ilić Vukašin), Tehnika, 1958, **13**, № 2, Prehran. ind., **12**, № 2, 20—25 (сербо-хорв.; рез. англ.)

68997. **Совершенствование технологии. Виссинг** (Die Technologie durch neue Erkenntnisse ständig weiterentwickeln. Wissing Oskar), Bäcker und Konditor, 1958, **12**, № 4, 11—14 (нем.)

Приводятся технологич. схемы укороченного приготовления теста на закваске; схемы особенно рекомендуются для предприятий средней и малой мощности.

Н. Смолина

68998. **Современный способ производства хлеба. Сина**, Baking and Confection, Сэйка сэйпан, 1957, **23**, № 1, 148—149; № 2, 82—84; № 3, 120—121; № 4, 92—93 (японск.)

68999. **Быстрое приготовление пшеничного теста в Швеции. Хагберг** («No-time» wheat-flour doughs in Sweden. Hagberg Sven), Cereal Sci. Today, 1957, **2**, № 10, 283—286 (англ.)

Описана рецептура и технологич. режим приготовления двух типов пшеничного безопарного теста (Т), различающихся по содержанию сахара. 1-й тип, предназначаемый для выработки булок, сухарей и некоторых сортов белого хлеба, содержит соответственно 15—20, 5—10 и 5% сахара; 2-й — для изготовления батонов и других сортов белого хлеба, содержит сахара ⩽ 1—2%. Прессованные дрожжи задают в кол-ве 4—5% в зависимости от качества муки. Общая продолжительность брожения Т ⩽ 2 час., включая 40—60 мин. расстойки, при т-ре Т 23—28°, т-ре помещения пекарни, где проводят брожение, 21—26° и т-ре расстойной камеры 35—40° с относительной влажностью воздуха 75—90%. Кол-во вносимых в Т ингредиентов обычно рассчитывают по отношению к весу воды в Т, что увеличивает кол-во дрожжей при муке с высокой водопоглотительной способностью. Отмечается улучшение произ-ва хлеба с введением описанных непрерывных автоматич. поточных линий приготовления хлеба и сухарей при продолжительности брожения Т 1-го типа из сильной муки 15—30 мин. и Т 2-го типа 45—60 мин. Короткое брожение безопарного Т исключает ночные работы. Приведены таблицы, графики и фотоснимки машин поточной линии.

В. Базарнова

69000. **Брожение хлебного теста, в частности для производства сухарей. II. Источники кислотности в тесте. Одо** (La fermentation panaire dans les pâtes de boulangerie et plus particulièrement dans les pâtes de biscottes. II. Les sources d'acidité dans la pâte. Hodeau J.), Rev. techn. ind. aliment., 1957, **4**, № 42, 49, 51 (франц.)

Часть I см. РЖХим, 1958, 16020. А. Е.

69001. **Реологическое изучение хлебного теста. Мацумото**, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1957, **35**, № 2, 77—79 (японск.; рез. англ.)

69002. **Исследование тепло- и массообмена в процессе выпечки. Гинзбург А. С.**, Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1958, вып. 11, 38—49

Анализом тепло- и массообмена в процессе выпечки хлеба обоснованы два периода: в первом вследствие значительного температурного градиента большую роль играет термовлагопроводность, влага перемещается от поверхностных слоев к центральным. Во втором периоде происходит углубление зоны испарения. Режим выпечки должен быть различным для обоих периодов: в первом (после зоны увлажнения) т-ра среды должна быть наибольшей, во втором — значительно снижена. Это ведет к накоплению ароматич. в-в в хлебе, улучшению структуры мякиша и уменьшению упека.

А. Емельянов

69003. **Определение хлебопекарного качества муки.—** (Oznaczanie wartości wypiekowej mąki.—), Przegl. zboż.-młynarski, 1958, **2**, № 3, 71, 79 (польск.)

Определение производят условно при помощи графика, составленного на основании: определения содержания азота, кол-ва клейковины, физ. свойств теста (альвеограф Шопена), ферментативной активности, фаринограмм (по Брабендеру) и коэф. Пельсхенке.

З. Фабинский

69004. **Зимотахиграф Шопена. Брийо** (Le zymotachygraphe Chopin. Brillot P.), Techn. meunière, 1958, № 65, 10—12 (франц.)

Дано описание с фотоснимками и схемой прибора для определения газообразующей и газоудерживающей способности теста в процессе дрожжевого брожения. А. Е.

69005. **Силиконовое покрытие для хлебных форм и листов. Ровольд** (Silikon-Pfannenglasur für Backbleche und-formen. Rowold Joachim), Bäcker und Konditor, 1958, 12, № 4, 14—15 (нем.)

В ГДР, начиная с 1957 г., работает хлебозавод, не применяющий для смазывания хлебных форм и листов жира или эмульсий. Поверхность, соприкасающаяся с тестом, обработана силиконовым лаком. Формы и листы с силиконовым покрытием выдерживают 200—250 оборотов, после этого их следует очищать и снова покрывать силиконовым лаком. Н. Смолина

69006. **Поточная механизированная линия для выработки хрустящего хлеба. Морев Н. Е.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 4, 41—44

69007. **О внутрикамерном сжигании газа в хлебопекарных печах. Зворыкин В. В., Хазин М. П.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 4, 15—17

Рассмотрены результаты испытания реконструированной печи ФТЛ-2. А. Е.

69008. **Новый сбрасыватель к делительно-закаточным бараночным машинам. Федоров Л. Б.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 4, 38-39

69009. **Двойная опрокидывающаяся корзина для обварки баранок. Беленький Ф. И., Ушеренко Л. А.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 4, 39—40

Описание и схематич. чертеж установки двойной опрокидывающейся дюралевой корзины в обварочном котле, изготовленной на Киевском хлебозаводе № 3. А. Е.

69010. **Кексы с шоколадным вкусом. Вакерен** (Kekse mit Schokoladengeschmack. Wakeren P. J. van), Zucker- und Süsswaren-Wirtsch., 1958, 11, № 5, 251—253 (нем.)

Даны рецептура и способ приготовления кексов с шоколадным вкусом (в *кг*): пшеничной муки 10,0, сахара 2,5, инвертного сахара 0,5, жира 1,5, яиц 0,3, порошка какао 0,7, массы какао 0,3, карамелизованного сахара (по желанию) 0,3, сухого молока 0,3, карминрота или амаранта 0,01, ванилина 0,005, соли 0,09, $NaHCO_3$ 0,08, $(NH_4)_2CO_3$ 0,06, кремортартара 0,02, воды $\sim$ 1,0 *л*, красящие в-ва шоколада — по желанию. Смешивают жир, сахар, составные части какаопродуктов и красящих в-в (массу какао предварительно расплавляют). Затем добавляют соль, вкусовые в-ва, растворенный в воде хим. разрыхлитель, яйца, сухое молоко и воду. После тщательного перемешивания добавляют муку, кремортартар, тесто прокатывают. Рекомендуют использовать мягкую малогигроскопичную муку, сахар-полурафинад или смесь 50% полурафинада и 50% сахарной пудры. pH теста 7—7,5, так как при этих значениях pH лучше проявляется шоколадный вкус. В. Никифорова

69011. **Туннельная вафельная печь и вафлерезка. Сироткин А.**, Холодильн. техника, 1958, № 2, 59—60

На ф-ке мороженого Московского хладокомбината им. Микояна установлены три машины для выпечки и резки вафель. Вафельная печь представляет собой туннельный шкаф закрытого типа с движущимся конвейером, на котором помещены 24 прессформы с пекарными листами размером 460 × 290 *мм*. Открывание и закрывание форм и заполнение их тестом автоматизированы. Подогрев газовый. Печь выпекает за смену $\sim$300 *кг* вафель и обслуживается одним рабочим. Г. Н.

69012. **Патока в кондитерской промышленности. I. История, развитие и характеристика. Вильямс** (Glucose in confectionery manufacture. I. Its history, development, and characteristics. Williams C. Trevor), Confect. Manufact., 1958, 3, № 9, 362—363 (англ.)

Изложены общеизвестные положения о крахмальной патоке как антикристаллизаторе, применяемом в кондитерской пром-сти. Обсуждаются некоторые свойства патоки (показатель pH, влажность, зольность, редуцирующая способность) с точки зрения кондитерского произ-ва. В. Никифорова

69013. **Значение кислотности в производстве студнеобразных пектиновых конфет. Галлагер** (Batch acidity is key to good gel formation. Gallagher L. Cletus), Candy Ind., 1957, 109, № 7, 15, 20, 39 (англ.)

При соблюдении правильного соотношения кол-в пектина, сахара, патоки и воды в рецептурной смеси прочность получаемого пектинового студня, время его «садки» и вкусовое достоинство готовых изделий зависят от кислотности среды. Для создания необходимого ощущения кислотности в готовых изделиях содержание к-ты в них должно быть $\geqslant$ 1,2% и pH в пределах 3,45—3,55 (имеется в виду pH водн. р-ра, состоящего из 1 вес. ч. конфетного студня и 1 вес. ч. воды). Приведены 3 варианта рецептуры, гарантирующие указанные нормы кислотности и pH, обеспечивающие нормальное протекание процесса гидролиза пектина, его «садки» и накопления инвертного сахара в ходе варки рецептурной смеси. Л. Сосновский

69014. **Влияние температуры на застывание крахмальных гелей. Стерлинг** (The effect of temperature on the «setting» of starch gels. Sterling Clarence), Manufact. Confectioner, 1958, 38, № 2, 21—22, 25 (англ.)

Исследовано влияние т-ры на прочность желейных кондитерских изделий. Образцы крахмальных гелей выдерживали при 54, 37, 21, 1 и —18° в течение 24 час., после чего т-ру всех образцов доводили до 24° и выдерживали еще 4 часа. Изменение реологич. свойств (модуль эластичности, вязкость и упругость) этих образцов определяли при нагрузке (100, 50 и 20 *г*) и без нее в течение 20 мин. Установлено, что прочность желейных конфет увеличивается с повышением т-ры и снижением относительной влажности воздуха в сушильных камерах. В. Никифорова

69015. **Регулирование зернистости арахисового маршмеллоу. Томпсон** (How to control grain in marshmallow peanuts. Thompson George H.), Candy Ind., 1958, 110, № 4, 29, 44 (англ.)

69016. **Применение сорбита в кондитерском производстве. Унвердрусс** (Il sorbitolo nell'industria dolciaria. Unverdruss Rudolf), Dolciaria internaz., 1957, 7, № 11, 245—248 (итал.)

Применение сорбита повышает стойкость, улучшает качество кондитерских изделий и обеспечивает возможность создания большого разнообразия их вкусовых свойств. Приведены рецептуры сбивных и желейных конфет, а также помадных начинок с сорбитом. Г. Н.

69017. **Красный перец — ценное сырье для промышленности. Блайм, Фитульская, Кашлей** (Papryka — ważny surowiec przemysłowy. Blaim K., Fitulska I., Kaszlej Z.), Hodowla rośl., aklimat. i nasienn., 1957, 1, № 5-6, 687—694 (польск.; рез. русск., англ.)

Приведена хим. и биологич. характеристика плодов красного перца с точки зрения использования в пищевой пром-сти. Г. Н.

69018. **Нерастворимые сухие вещества томатов. Бертоцци** (Sulle sostanze insolubili del pomodoro. Bertozzi Umberto), Ind. conserve, 1958, **33**, № 1, 23—24 (итал.; рез. англ., нем.)

Рассмотрены прямые и непрямые методы определения содержания нерастворимых сухих в-в в томатах. Предложено использовать отношение кол-ва редуцирующих сахаров к кол-ву нерастворимых сухих в-в для оценки качества томатов, так как в процессе порчи это отношение меняется, уменьшаясь по мере сбраживания сахаров с образованием летучих продуктов. Г. Н.

69019. **Открытие и определение остаточного содержания инсектофунгицидов на пищевых продуктах. Эйхенбергер** (Nachweis und Bestimmung der Spritzmittelrückstände als Aufgabe der Lebensmittelkontrolle. Eichenberger J.), Mitt. Geb. Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1957, **48**, № 6, 396—412 (нем.)

Обсуждаются профилактич. меры для снижения остаточного содержания фунгицидов (Ф) в плодах и овощах: строгое соблюдение инструкций работниками сельского хоз-ва, установление допустимых норм остаточного содержания Ф в плодах и овощах; контроль степени загрязнения сырья Ф. Описаны физ.-хим. и биологич. методы определения остаточного содержания Ф в сырье. Т. Сабурова

69020. **Микроскопирование пищевых продуктов. 25. Бобовые: арахис (*Arachis hypogoea* L.) и бобы тонка (*Dipteryx odorata* и D. *oppositifolia*). Эссекс, Шелтон** (Food microscopy. 25. Legumes: peanut and tonka bean. Essex C. D., Shelton J. H.), Food, 1958, **27**, № 316, 28—29 (англ.)

Анатомическое и морфологич. описание и 12 микрофотографий. Сообщение 24 см. РЖХим, 1958, 48523. Т. Сабурова

69021. **Хранение продовольственного картофеля и его обработка веществами, задерживающими прорастание клубней. Вольнер** (Einlagerungsfragen von Kartoffeln unter besonderer Berücksichtigung der neuesten Methoden der Keimhemmung von Konsumware. Wollner F.), Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, Math.-naturwiss. Reihe, 1956—1957, **6**, № 4, 445—446 (нем.)

Изложены преимущества хранения картофеля в специализированных хранилищах с принудительной вентиляцией при 3—5°. Указано, что естественные потери при хранении достигают 2—3%, в неблагоприятные годы до 8%. Указано, что обработка интибиторами прорастания удлиняет возможный срок хранения картофеля, но биологич. воздействие их на человека и животных недостаточно проверено. Упоминается о возможности подавления прорастания клубней облучением γ-лучами. Т. Сабурова

69022. **Облучение клубней картофеля гамма-лучами. Брюнеле, Видаль** (Irradiation de pommes de terre aux rayons gamma. Brunelet Lucien, Vidal Pierre), Rev. gén. froid, 1958, **35**, № 2, 143—152 (франц.)

Изучено: влияние облучения клубней картофеля γ-лучами (дозы 2 500—50 000 ф.э.р.) на потемнение ломтиков при их хранении в течение 1—40 час., влияние облучения на глазки картофеля, влияние облучения на структуру ткани клубней. Показано, что дозы в пределах 10 000 ф.э.р. практически не влияют на скорость и интенсивность потемнения очищ., нарезанного ломтиками картофеля. Указанные дозы облучения не изменяют структуры ткани картофеля и не препятствуют образованию эпидермиса на местах поранения картофеля. Для задержки прорастаемости клубней, в зависимости от предполагаемого срока хранения, рекомендуют дозы 4000—10 000 ф.э.р. Т. Сабурова

69023. **Изменения товарного состояния плодов в процессе хранения в зависимости от содержания в них органических кислот. Демянец, Супрун** (Зміни в товарному стані плодів при зберіганні в залежності від наявності в них органічних кислот. Дем'янець Е. Ф., Супрун К. Д.), Бюл. наук.-техн. інформ. по садівництву, 1957, № 4, 57-64 (укр.)

69024. **Замороженные плоды и овощи. Асерете** (Frutas y verduras congeladas. Acerete A.), Inform. conserv., 1957, **5**, № 40, 16—18; № 41—42, 19—21; № 43, 18—20; № 44, 11—14 (исп.)

Дан обзор современного состояния консервирования плодов и овощей замораживанием и истории его развития в Испании, Франции, Англии, Австралии, Голландии, Германии, Швеции, Бельгии, Уругвае. Рассмотрены факторы, способствующие сохранению консервированных холодом пищевых продуктов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 51857. Г. Логинова

69025. **Стойкость каротиноидов сушеной моркови в процессе хранения. Маккинни, Лактон, Гринбаум** (Carotenoid stability in stored dehydrazed carrots. Mackinney G., Lukton A., Greenbaum Leona), Food Technol., 1958, **12**, № 3, 164—166 (англ.)

Показано, что в отсутствие молекулярного кислорода потемнение сушеной моркови не сопровождается разрушением каротиноидов. Из резюме авторов

69026. **Бланширователь непрерывного действия для капусты. Скурихин А. Ф.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 4, 11—12

Описана конструкция бланширователя. Режим бланширования: давление пара на магистрали > 4 *атм*, т-ра бланширования 2 мин., толщина слоя шинкованной капусты 35 *мм*, скорость ленты 312 *мм*. Производительность сушилки КСА-80 за смену 300—350 *кг* сушеной капусты с влажностью ~ 14%. Продолжительность разваривания готового продукта 19—22 мин. Бланширователь рекомендуется для овощесушильных з-дов, оснащенных сушилками КСА-80. Г. Н.

69027. **Посол огурцов в дошниках. Гурка** (Großraumvergärung von Gurken. Hurka Wilhelm), Lebensmittel und Ernährung, 1957, **10**, № 12, 13—14 (нем.)

Найдено, что в огуречном рассоле максимум развития водородобразующих бактерий (аэробактер) наступает на 2-й день при содержании соли 5—10%. При содержании 15% соли развитие аэробактер замедляется; при повышении кислотности рассола до pH 4 кол-во аэробактер резко падает. Максимум развития дрожжей наблюдается в 5%-ном рассоле на 9-й день (700 000 в 1 *мл*), в 10%-ном на 17-й, в 15%-ном на 21-й день (4 000 000 в 1 *мл*). Развитие дрожжей сопровождается бурным газообразованием. Размягчение огурцов вызывается действием ферментов пектинэстеразы и полигалактуроназы, источником которых являются плесневые грибы и огуречная пыльца, остающаяся на плодах. Рекомендуемые меры борьбы с размягчением огурцов под влиянием активности пектолитич. ферментов: тщательная мойка огурцов, замена старого рассола новым через 36 час. после засола огурцов, добавление 0,03% сорбиновой к-ты для подавления развития плесени и при последующей расфасовке в стеклянные банки пастеризация огурцов 15 мин. при 82°. Предыдущее сообщение см. РЖХим. 1958, 34255. Т. Сабурова

69028. **Производство пастеризованных маринованных огурцов. Херепеи-Чаканьи, Пивник** (Der Verarbeitungsprozeß bei frischen, pasteurisierten Ein-

legegurken. Herepey-Csakanyi C. von, Pivnick Hilliard), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1958, 43, № 8, 159—164 (нем.)

Краткое описание технологии произ-ва. Рекомендуемая конц-ия уксусной к-ты в готовом продукте 7,5 *г/л*, поваренной соли 25 *г/л*. Пастеризация 20 мин. при 73°. В качестве пряностей добавляют укроп, горчицу, чеснок, перец. Н. Сабурова

69029. **Пояснения к указаниям относительно производства и определения качества консервированных огурцов и маринованных овощей, изготовленных из сырья, подвергнутого предварительной переработке.** Винклер (Erläuterungen zu den Richtlinien für die Herstellung, Kennzeichnung und Beurteilung von aus vorbehandelter Rohware hergestellten Gurkenkonserven sowie Gemüse in Essig. Winkler Gerhard), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1958, 43, № 7, 129—133 (нем.)

Изложены основные требования к качеству и указания по технологии произ-ва и способам контроля произ-ва маринованных солевых цельных огурцов, очищ. огурцов, нарезанных ломтиками без семян в горчичном маринаде, таких же огурцов в сладком маринаде, смесей маринованных овощей, маринованной свеклы, маринованного лука разных сортов. Т. Сабурова

69030. **Плодоовощная консервная промышленность Федеративной Республики Германии. Обзор литературы.** Мовшович Г. М., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 6, 42—44

69031. **Современное состояние консервирования плодов и овощей в США.** Станкович (Na nauci i tehnici zasnovano savremeno čuvanje voća i povrća u SAD. Stanković Dušan), Tehnika, 1958, 13, № 2, Prehran. ind., 12, № 2, 26—28 (сербо-хорв.; рез. англ.)

69032. **Новый сорт перца.** Ананян А. А., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 5, 27—28

Для консервной пром-сти рекомендуется толстостенный сорт перца Армянский круглый 67, сохраняющий нежную мякоть в стадии биологич. зрелости (при наибольшем содержании витаминов). Г. Н.

69033. **Причины появления пятнистости на вишнях.** Ла-Белл, Мойер, Робинсон, Ханд (Causes of scald in red tart cherries. La Belle R. L., Moyer J. C., Robinson W. B., Hand D. B.), Food Technol., 1958, 12, № 2, 94—98 (англ.)

Изучены условия, вызывающие порчу снятых с дерева вишен, называемую загаром. Опыты производили с вишнями сорта монморанси. Отмечено, что при развитии загара на поверхности кожицы вишен образуются круглые, слегка вдавленные пятна светло-красного цвета, в дальнейшем принимающие бурую окраску, проникающую в мякоть плодов, и обусловленную ферментативным окислением; вкус вишен при этом ухудшается. Интенсивность поражения вишен загаром подвержена сезонным колебаниям и возрастает пропорционально степени побитости плодов, продолжительности и т-ре их хранения до переработки. Наиболее интенсивно увеличивается кол-во пораженных плодов в первые 4 часа хранения при 29°. Снятые с дерева вишни рекомендуют до переработки хранить залитыми холодной водой, что замедляет процесс развития порчи плодов. Т. Сабурова

69034. **Развитие техники промышленной чистки плодов и овощей.** Мочинский (Postęp techniczny w dziedzinie metod oraz urządzeń do obierania owoców i warzyw. Moczyński Kazimierz), Przem. spożywczy, 1958, 12, № 3, 99—103 (польск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Рассмотрены хим. и физ. методы чистки плодов и овощей, в частности с применением высоких и низких т-р. Наиболее перспективными считают методы чистки при низких т-рах. Библ. 16 назв. Г. Н.

69035. **Средняя бактериальная обсемененность овощей на различной стадии консервирования.** Датт, Бос (Average bacterial load in vegetables at different stages during canning. Dutt J. M. Ayan, Bose A. N.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 12, C241—C242 (англ.)

Изучена бактериальная обсемененность картофеля, капусты и горошка на различных стадиях обработки на консервном з-де в Калькутте. Показано, что при очистке от кожицы обсемененность картофеля снижается примерно в 8 раз, при бланшировании в 16 раз, при эксгаустировании в 50 раз. Бактериальная обсемененность капусты при бланшировании возрастает в 2 раза, при эксгаустировании резко падает. При бланшировании и эксгаустировании горошка его обсемененность последовательно уменьшается. Т. Сабурова

69036. **Скорость диффузии сахаров патоки в консервированные персики.** Хьюз, Чичестер, Стерлинг (Penetration of maltosaccharides into processed clingstone peaches. Hughes R. E., Jr, Chichester C. O., Sterling Clarence), Food Technol., 1958, 12, № 2, 111—115 (англ.)

Изучена скорость диффузии в консервированные персики различных компонентов кукурузной патоки, содержащих примеси сахаров, меченных C^{14}. Заливочный сироп содержит 42% сухих в-в, из которых 75% составляет сахароза и 25% кукурузная патока. Показано, что при стерилизации и хранении компотов дальнейшего гидролиза сахаров патоки не происходит. Скорость диффузии сахара в плоды прямо пропорциональна его конц-ии и обратно пропорциональна его мол. весу. Т. Сабурова

69037. **Влияние стерилизации на остаточное содержание гексахлорциклогексана в консервах.** Ван-Ден-Дриссе (Influence de la stérilisation sur les résidus de hexachlorocyclohexane (HCH) dans les conserves. Van den Driessche S.), Rev. conserve France et Union franç., 1958, 13, № 1, 27—31, (франц.)

Изучено влияние остаточного содержания технич. препарата гексахлорциклогексана (I) и линдана (очищ. γ-I) на вкус консервированной овощной фасоли в томатном соусе и консервированного зеленого горошка. Показано, что при стерилизации консервов (20 мин. при 120°) I частично разрушается (в среднем на 63%), но, как правило, неприятный привкус, вызываемый препаратом, усиливается. Т. Сабурова

69038. **Слипание консервированных ягод семейства брусничных (черники).** Пауэрс, Рив, Лейнбак, Талберт, Брекке (Clumping in canned blueberries. Powers M. J., Reeve R. M., Leinbach L. R., Talburt W. F., Brekke J. E.), Food Technol., 1958, 12, № 2, 99—102 (англ.)

Изучены причины слипания ягод консервированной черники, залитой 40%-ным сиропом, содержащим ~26% сахарозы и ~13% глюкозы, и способы борьбы с этим явлением. Опыты проводили с 11 различными сортами ягод. Банки с готовым пастеризованным компотом охлаждали до 38° в холодной воде либо в вертикальном положении, либо вращая банку по вертикальной оси. Найдено, что тенденция к слипанию зависит от сорта ягод и от способа нагревания и охлаждения банки. Понижение т-ры пастеризации и вращение банки при нагревании и охлаждении препятствует слипанию ягод. Показано, что увеличение содержания липоидов в ягодах способствует их слипанию; зависимости между содержанием пектиновых в-в и склонностью ягод к слипанию не обнаружено. Т. Сабурова

69039. **Содержание хрома в консервах, изготовленных с применением тары и оборудования из кислотостойкой стали.** Осипов А. М., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 5, 25—27

Потенциалы яблочного и абрикосового соков и томатной пасты менее положительны, чем потенциалы, при которых идет перепассивация стали и начинается переход хрома в продукт в виде 6-валентных ионов, поэтому хром переходит в консервы из банок и оборудования, изготовленных из нержавеющей стали, в виде нетоксичных соединений, в которых он обладает низкой валентностью. Г. Н.

69040. **Установка для стерилизации с вращением банок. Обзор статей.** Порошина В. Л., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 6, 44—46

69041. **Влияние сорбата натрия и аскорбиновой кислоты на пастеризацию яблочного сока гамма-облучением.** Асселбергс, Фергусон, Мак-Куин (Effect of sodium sorbate and ascorbic acid on attempted gamma radiation pasteurization of apple juice. Asselbergs E. A., Ferguson W. E., MacQueen E. F.), Food Technol., 1958, **12**, № 3, 156—158 (англ.)

Установлено, что облучение яблочного сока дозой ≤ 621 000 ф. э. р. не обеспечивает его стерильности. После облучения 621 000 ф. э. р. в присутствии 0,05% Na-сорбата и 75 *мг*/100 *мл* аскорбиновой к-ты сок может сохраняться при ~ 20° в течение 13 суток без развития в нем микроорганизмов, однако качество сока снижается вследствие изменений его вкуса, вязкости и цвета. Резюме автора

69042. **Влияние температуры на скорость фильтрации плодовых и ягодных соков.** Фан-Юнг А. Ф., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 5, 21—24

Установлены зависимости между т-рой фильтруемого сока и коэф. ур-ния фильтрации. В промышленных условиях рекомендуют подогревать фильтруемый сок до 50—60°, что в 2—2,5 раза повышает производительность фильтра. Из резюме автора

69043. **Производство концентратов каротина из моркови на предприятии пищевой промышленности в Познани.** Пазола, Вента (Produksja koncentratów karotenu z marchwi w Poznańskich Zakł. Srodków Odżywczych. Pazoła Zdzisław, Wenta Jadwiga), Przem. spożywczy, 1957, **11**, № 10, 439—441 (польск.)

69044. **О рефрактометрическом методе определения содержания сухих веществ в томатах.** Жукова В. М., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 5, 41—42

При рефрактометрич. определении содержания сухих в-в в томатном сырье и томатопродуктах необходимо устанавливать нулевую точку только при 20° и определение вести при той же т-ре, а когда это невозможно, определять содержание сухих в-в при т-ре окружающего воздуха и вносить поправку по таблице. В этом случае данные будут несколько завышены. Из резюме автора

69045. **Новая мало изученная отрасль промышленности: грибы свежие, консервированные, сушеные.** Галлан (L'exemple d'une industrie nouvelles et peu connue: le champignon. Frais — En conserve — Déshydraté. Galland W.) Rev. conserve France et Union franç., 1958, 13, № 1, 48—50 (франц.)

Краткий обзор роста произ-ва и методов переработки шампиньонов (Ш) во Франции. Показано, что 1 *кг* сушеных Ш заменяет 3—4 *кг* сушеных белых грибов. Приведен средний хим. состав Ш, их питательная ценность и содержание витаминов. Описаны методы кулинарной обработки Ш. Т. Сабурова

69046. **Молочная промышленность Польши в 1950—1957 гг.** Лис (Mleczarstwo polskie w latach 1950—1957. Lis Marian), Przegl. mleczarski, 1958, **6**, № 3, 1—3 (польск.)

69047. **Холод в молочной промышленности Бельгии.** Коппен (Il freddo nell'industria lattiera in Belgio. Coppons R.), Freddo, 1958, **12**, № 3, 31—34 (итал.)

69048. **Автоматизация и механизация в молочной промышленности.** Гойдар (Automatisace a mechanisace v mlékárenství. Hojdar J.), Automatisace, 1958, № 4, 122—124 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

69049. **Состав и свойства товарного молока отдельных областей Украинской ССР.** Ступницкий Б. Ф., Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 260—266

Подтверждена обоснованность величины базисной жирности 3,8 *г*/100 *мл* молока, установленной для УССР. Среднее значение плотности молока (1,028—1,029) ниже установленной инструкциями (1,03). Ф-лы Зайковского и Фаррингтона (ГОСТ 3626—47) в большинстве областей УССР не дают совпадающих результатов с аналитич. методом. Предложены ф-лы для зон УССР, характеризующихся общностью соотношения между содержанием жира, сухого остатка и плотностью молока, и ф-лы для вычисления содержания казеина и общего кол-ва белковых в-в в молоке. Из резюме автора

69050. **Соотношение жира и белка в молоке коров Западной Сибири.** Верещагина В. И., Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 425—433

Содержание жира и белка в молоке коров Западной Сибири изменяется независимо от породы скота. Самые высокие показатели наблюдаются в первой половине стойлового содержания, самые низкие — весной и в конце лета. Содержание жира в молоке низкопродуктивных коров (удои 1 500—1 800 *кг*) изменяется более резко, чем содержание белка. В молоке высокопродуктивных коров (удои 4000—5000 *кг*) изменения содержания жира и белка происходят менее интенсивно. Изменения содержания жира и белка могут иметь противоположную направленность. При высокой молочной продуктивности на 100 *г* жира молоко должно содержать 90—100 *г* белка. При удоях 1000—3000 *кг* содержание белка на 100 *г* жира ≤ 84—88 *г*. Резюме автора

69051. **Качество рыночного молока г. Алма-Аты.** Нургалиев У., Сб. студ. научн. работ Алма-Атинск. зоовет. ин-та, 1958, вып. 3, 82—89

69052. **Применение пластмасс для транспортирования молока.** Виволи (La materia plastica per il trasporto del latte. Vivoli Terenzio), Genio rurale, 1958, **21**, № 3, 215—222 (итал.)

Сообщение о применении трубопроводов из полиэтилена или поливинилхлорида для транспортирования молока с высокогорных пастбищ на молочные з-ды. Первый пластмассовый молокопровод, введенный в действие в Австрии в 1955 г. (для его прокладки использованы опоры телефонной линии), имеет длину 2 *км* и внутренний диам. 11 *мм*. По нему молоко поступает с высоты 1953 *м* над уровнем моря на з-д, расположенный на высоте 927 *м*. В 1956 г. в Швейцарии создана сеть молокопроводов общей длиной 8,6 *км*. Скорость движения молока 0,86—1,3 *м/сек*. По молокопроводу, проложенному в земле (на глубине 50—70 *см*), молоко поступает в пункт назначения охлажденным с 30° до ~ 13,5°. Транспортирование при помощи пластмассового молокопровода не снижает качества молока и сыра из него. Необходима тщательная промывка и стерилизация молокопровода. Приведена инструкция по прокладке и эксплуатации молокопровода. Г. Новоселова

69053. **О применении ультразвука для обработки молока. Панченко Ю. Б.,** Тракторы и сельхозмашины, 1958, № 5, 25—27

Обзор литературы. Отмечается повышение стойкости молока к скисанию после обработки ультразвуком. Для внедрения в произ-во наиболее подходящим среди излучателей механич. колебаний высокой частоты является гидродинамич. вибратор. Библ. 16 назв. А. П.

69054. **Исследование возможности выделения с помощью центрифуги бактерий из молока, в частности спор маслянокислых бактерий. Арп** (Försök rörande möjligheten att med centrifugalkraft avskilja bakterier ur mjölk med särskild hänsyn tagen till smörsyrabakteriers sporer. Arph Sten-Olof), Svenska mejeritidn., 1956, 48, № 35, 463-466, 469-470 (шведск.)

69055. **Влияние тепловой обработки на цвет молока. Часть II. Практическое применение метода измерения цветности для контроля тепловой обработки. Бертон** (The effect of heat treatment on the colour of milk. Part II. Practical applications of colour measurement in the control of heat treatment. Burton H.), Dairy Inds, 1956, 21, № 2, 134—137 (англ.)

Метод измерения отражательной способности (ОС) молока может быть использован для контроля производственных процессов, в частности при выработке стерилизованного молока. Цвет этого продукта связан, с одной стороны, с явлением побеления его вследствие коагуляции растворимых белков, а с другой стороны, побурения в результате р-ций между лактозой и белками при нагревании. Цвет стерилизованного молока, вырабатываемого на разных з-дах, различный, но на одном и том же з-де почти постоянный, и его ОС колеблется не более, чем на 2% в течение месяца. Это позволяет обнаруживать различные ненормальности произ-ва. По кривой ОС можно установить также эквивалентное время нагревания молока при разных т-рах, но судить о бактериальной эффективности нагревания нельзя вследствие значительной разности в коэф. изменений — скорость побурения при повышении т-ры на 10° увеличивается приблизительно в 3 раза, а скорость разрушения спор за это же время — в 10 раз. Часть I см. РЖХим, 1958, 41425. А. Годель

69056. **О лимонной кислоте в молоке. Бударина М. Н.,** Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 418—421

Анализировали молоко коров холмогорской, ярославской, симментальской, остфризской и красной степной пород, находившихся на ВСХВ в 1955 г. Содержание лимонной к-ты в молоке разных пород колебалось от 0,17 до 0,20%. Для сборного молока колебания более резкие (0,16—0,23%). При развитии в молоке *Str. diacetilactis* содержание лимонной к-ты резко уменьшается. Г. Н.

69057. **Использование корреляции между некоторыми компонентами и качественными показателями молока. Кнез, Ликарж** (Využití korelačních vztahů mezi některými složkami a hodnotami mléka. Kněz Václav, Líkař Otakar), Průmysl potravin, 1958, 9, № 3, 119-122 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Рассмотрена возможность использования коэф. корреляции для приблизительной оценки качества молока и молочных продуктов, в частности сыра. Приведены примеры графич. определения содержания белка по содержанию жира и уд. весу. Г. Н.

69058. **Количественное определение аминокислот в белках молока методом хроматографии на бумаге. Кугенев В. П., Медведева М. Н.,** Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 404—409

Разработан метод разделения аминокислот гидролизата белка молока с последующим определением их по методу Боде (РЖХимБх, 1956, 17838). Г. Н.

69059. **Применение метода формольного титрования для определения активности бактериального протеолиза молока. Кнаут** (Zastosowanie miareczkowania formolowego jako metody określania aktywności proteolizy bakteryjnej mleka. Knaut Tadeusz), Przem. spożywczy, 1958, 12, № 5, 189—195 (польск.; рез. русск., франц., нем.)

На образцах стерилизованного молока, инокулированного культурами *Ps. fluorescens, B. subtilis* и *B. mycoides* в отдельности и их смесью, установлена применимость метода формольного титрования (в модификации Максы, Машка и Ведлиха) для определения активности протеолитич. распада белков в молоке. Одновременно исследованы изменения во время протеолиза активной и титруемой кислотности, характеризующей различие между отдельными культурами бактерий. *Ps. fluorescens* вызывал протеолиз молока при подщелачивании (до pH 7,5); *B. subtilis* также подщелачивал среду (до pH 7,2), в то время как *B. mycoides* вызывал протеолиз при очень малом изменении кислотности среды (изменение величины pH на 0,4) при значительном повышении титруемой кислотности. Из резюме автора

69060. **Сметана. Милетич** (Konzumno kiselo vrhnje. Miletić Silvija), Mljekarstvo, 1957, 7, № 12, 272—274 (сербо-хорв.)

Способы приготовления и органолептич. показатели качества сметаны. З. Лебедева

69061. **Поточная линия производства простокваши. Дерван В.,** Молочн. пром-сть, 1958, № 6, 39—40

Описание поточной линии выработки простокваши производительностью 3000 бутылок в 1 час на Кисловодском молочном з-де. Линию обслуживают 6 человек. А. П.

69062. **Опыт длительного хранения творога. Саввина В.,** Молочн. пром-сть, 1958, № 6, 40

При длительном хранении в условиях —12° жирного творога, уложенного в кадки и замороженного при —25°, качество его почти не изменялось а кол-во зачисток резко уменьшалось. При закладке на хранение творога повышенной кислотности (200—300°) при размораживании производили его освежение: творог заливали равным кол-вом молока, выдерживали 2 часа и затем отпрессовывали. После отпрессовки получалась прозрачная сыворотка, содержащая 0,1% жира, кол-во творога увеличивалось. Полученный творог имел нежную консистенцию, некислый вкус и большей частью относился к высшему сорту. А. Прогорович

69063. **Способ консервирования молока и питательность консервированных молочных продуктов. Культрера** (I processi di conservazione del latte e le proprietà nutritive delle conserve di latte. Cultrera Rolando), Ind. conserve, 1958, 33, № 1, 25—32 (итал.; рез. англ., нем.)

Описаны способы пастеризации, стерилизации и уперизации молока, а также произ-ва сгущенного и сухого молока. Рассмотрено влияние способов обработки на питательную ценность молочных продуктов. Из резюме автора

69064. **Достижения в производстве сухого молока. Юурамо** (Kuivamaitoteollisuuden kehittämisestä tällä hetkellä. Juuramo Jouko), Karjatalous, 1958, 34, № 4, 97—98 (финск.)

69065. **Обезжиренное сухое молоко, полученное сушкой при низких температурах, и быстро растворяющееся сухое молоко. Бергсёэ** (Low heat og instant skummetmælk-pulver. Bergsøe Chr.), Nord. mejeritidsskr., 1956, 22, № 4, 52—57 (датск.)

Рассмотрены аппаратура и способы произ-ва сухого молока из обезжиренного молока при низкой т-ре и цельного и обезжиренного быстро растворяющегося сухого молока, состав и свойства готового продукта.

Описан метод определения степени температурной обработки молока по содержанию денатурируемого белка молока (не казеина). Л. Кондратьева

69066. **Определение жира и воды в сухом молоке. I, II. Стен** (Bestemmelse af fedt og vand i mælkepulver. I, II. Steen Kai), Nord. mejeri-idsskr., 1956, **22**, № 5, 67—70; № 6, 92—94 (датск.)

I. Описаны наиболее распространенные методы определения содержания жира в сухом молоке (СМ): применяемые в Дании метод Шмида — Бондзинского — Рацлафа (SBR) и его модификации для определения кол-ва жира в СМ, в СМ для мороженого с добавлением соответствующих ингредиентов и СМ из цельного молока, изготовленном разными способами; в Англии — модифицированный SBR и Вейбулль — Стольдта, в Германии метод Розе — Готлиба, в США — модифицированный метод Розе-Готлиба и некоторые методы, принятые в Голландии и Италии. В одних случаях определяют содержание жира в СМ, в других — в сухом в-ве, содержащемся в СМ. Учитывая распространение влагонепроницаемой упаковки, считают возможным ограничиться определением содержания жира в СМ при его приемке.

II. Описаны методы определения воды в СМ: официальный стандартный, применяемый в Дании, и методы, действующие в США (с применением толуола и метод Карла Фишера), в Англии и Голландии. Л. Кондратьева

69067. **Физико-химические изменения в мороженом при длительном хранении. Савиновский Н.,** Холодильн. техника, 1958, № 2, 44—45 (рез. англ.)

В процессе длительного хранения мороженого кристаллы льда укрупняются, лактоза кристаллизуется, мороженое, не имеющее повышенного содержания сухих в-в, приобретает порок «снежистость», в результате частичного удаления воздуха происходит «усадка» мороженого. Колебания в 4—5° резко ухудшают качество мороженого. Потеря влаги мелкофасованным мороженым за 12 суток хранения составляет 0,16%, за 100 суток 1,70%. Укладка коробок с мороженым в штабели (10—11 рядов) вызывает деформацию брикетов. При —23° допустимо хранить в течение 0,5 месяца: мороженое фруктовое, мороженое ароматическое; в течение 1 месяца: мороженое молочное весовое в гильзах, молочное фасованное, молочное с наполнителем весовое, молочное с наполнителем фасованное, сливочное с наполнителем весовое; в течение 1,5 месяца: сливочное фасованное, сливочное с наполнителем весовое, пломбир с наполнителем фасованный; в течение 2 месяцев: сливочное весовое, пломбир фасованный, пломбир с наполнителем весовой; в течение 3 месяцев: пломбир весовой. Г. Н.

69068. **Масло. Нери** (Il burro. Neri Antonio), Latte, 1956, **30**, № 1, 50—52; № 2, 130—132, № 3, 215, 216, 218; № 6, 441—442; № 10, 769—771; № 11, 841—843; № 12, 915; 1957, 31; № 1, 53—56; № 2, 127—128 (итал.)

Изложены вопросы порчи масла, изготовленного из сквашенных сливок и хранящегося при низких т-рах. Рассмотрена физ.-хим. природа явлений, вызывающих изменения органолептич. показателей качества масла, и механизм образования соединений, вызывающих эти изменения. Указана сущность окислительно-восстановительных процессов в масле. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 73289. Н. С.

69069. **Значение технологического режима в выработке сливочного масла с оптимальным содержанием газовой фазы. Панфилова Н. Е.** В сб.: Материалы научн. конференций (Ижевский с.-х. ин-т). Вып. 2, Ижевск, 1958, 237—251

На основании опытов предложено для масла, выработанного в маслоизготовителях периодич. действия, применять высокотемпературную пастеризацию сливок (95—96°), обеспечивающую наибольшее удаление растворенных в них газов и разрушение ферментов, катализирующих окислительную порчу. Физ. созревание сливок целесообразно проводить при т-рах, быстро сообщающих жиру сливок оптимальную степень отвердевания. Масляное зерно ставить размером 3—4 *мм* и плотной консистенции. Ограничить промывку водой масла, предназначенного для хранения при низкой т-ре. Для масла, выработанного в маслоизготовителе непрерывного действия, рекомендуется постановка зерна размером 2—3 *мм* и плотной консистенции, шнековый обработник должен быть загружен, т-ру сбивания надо повысить до 12,5—13,5°, снизить уровень пахты в обработочном цилиндре до 4-го витка. Для плавленого масла избегать механич. встряхивания подплавленного масла. Из резюме автора

69070. **О качестве и стойкости масла поточного производства. Лапшина А.,** Молочн. пром-сть, 1958, № 5, 15—18

Установлено, что изменение условий содержания скота не влияет на содержание в масле сухих обезжиренных в-в. Годичное хранение масла при (—3) — (—10°) показало, что выработанное в летние месяцы поточным способом кислосливочное соленое и несоленое масло и обычное сладкосливочное менее стойко, чем изготовленное зимой. Летнее и зимнее сладкосливочное масло поточного произ-ва не различается по стойкости при хранении. Из резюме автора

69071. **Содержание соли и обезжиренного сухого вещества в масле. Бергман, Йост** (Smörets halt av salt- och fettfri torrsubstans. Bergman T., Joost Kr.), Mejeritekn. medd., 1956, **17**, № 5, 102, 104—106, 109—110, 113 (шведск.)

Установлено, что несоленое масло в среднем содержит бо́льшее кол-во сухих в-в (СВ). Не установлено влияния местонахождения х-ва на содержание в масле соли и обезжиренного СВ. В мелких молочных х-вах наблюдались некоторые сезонные колебания содержания СВ (летом — больше, зимой — меньше), однако это нельзя отнести за счет изменения кол-ва белков в молоке в зависимости от времени года. Главное влияние на содержание соли и СВ в масле оказывает технология произ-ва. Л. Кондратьева

69072. **Внедрение линий поточного производства масла на заводах Украины. Мадисон В.,** Молочн. пром-сть, 1958, № 6, 15

69073. **Обзор констант молочного жира США. II. Масляная кислота. Кини** (A survey of United States butterfat constants. II. Butyric acid. Keeney Mark), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1956, 39, № 1, 212—225 (англ.)

Содержание масляной к-ты в молочном жире 500 образцов сливочного масла колебалось в пределах 9,6—11,3 мол.%, в среднем 10,41 ± 0,30 мол.%. Часть I см. РЖХим, 1958, 6284. Б. Х.

69074. **Масло и сыры с гарантированной стойкостью. Первый опыт проверки качества масла и сыров камамбер и бри в торговой сети г. Киля. Шульц** (Markenbutter und Markenkäse mit Haltbarkeitsgarantie. Erste Erprobung einer Marktfähigkeitsprüfung für Butter, Camembert- und Briekäse aus dem gesamten Bundesgebiet am 28. Juni 1956 in Kiel. Schulz M. E.), Dtsch. Molkerei-Ztg, 1956, **77**, № 32, 1045—1046 (нем.)

69075. **Вопросы типизации производства сыра. Диланян З. Х.,** Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 336—340

Механизация и автоматизация произ-ва сыров требуют типизации технологии. Основной метод стандартизации молока для сыроделия — пастеризация, после которой молоко можно превратить в сыропригодное

внесением Ca-солей, чистых культур молочнокислых и отчасти пропионовокислых бактерий. Обработку сырной массы можно ускорить прибавлением к молоку, до свертывания, Ca- и Na-фосфатов, молочной и соляной к-т, желатины. Резюме автора

69076. **К теории сычужной ферментации казеина.** Дьяченко П. Ф., Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 305—313

Установлено, что при превращении казеина в параказеин в момент сычужного свертывания молока не происходит глубоких хим. изменений молекулы казеина. Мол. веса казеина и параказеина сходны. Параказеин имеет дополнительные функциональные ионогенные группы: гуанидиновые и гидроксильные. Процесс сычужной ферментации казеина характеризуется гидролизом боковых фосфоамидных связей молекулы казеина при превращении его в параказеин.

Из резюме автора

69077. **О производстве $^{3}/_{4}$-жирных и полужирных сыров.** Шабец (Na što valja paziti kod izrade $^{3}/_{4}$ i polumasnih sireva. Sabec Srečko), Mljekarstvo, 1957, 7, № 12, 270—272 (сербо-хорв.)

Для произ-ва $^{3}/_{4}$-жирных и полужирных сыров необходимо использовать молоко с точно определенным содержанием жира при соблюдении соотношения между кол-вом жира и параказеина. Для определения требуемого процента жира в молоке для разных сортов сыра рекомендуется пользоваться данными Ринклебена. Содержание параказеина определяют формольным титрованием. Для менее жирных сыров свертывание молока надо производить при более низкой т-ре $\geqslant$40 мин.; зерно должно быть более крупным.

З. Лебедева

69078. **Вопросы производства мягких сыров в Италии.** Косиковский (Problems in the Italian soft-cheese industry. Kosikowski F. V.), J. Dairy Sci., 1958, **41**, № 3, 455—458 (англ.)

69079. **Хроматографическое исследование сыра. II. Жирные кислоты алифатического ряда.** Симонар, Майодон (Étude chromatographique des fromages. II. Acides aliphatiques. Simonart Paul, Mayaudon Jacques), Nederl. melk- en zuiveltijdschr., 1956, **10**, № 2, 156—161 (франц.; рез. англ., гол.)

Исследованы различные виды сыров на присутствие муравьиной (I), уксусной (II), пропионовой (III), валериановой (IV), капроновой (V), молочной (VI), янтарной (VII) и масляной к-т (VIII). В сыре грюйер обнаружены I, II, III, VI и VII; в сыре гауда — I, II, VI и VII; в рокфоре и камамбере I, II, VI, VII и следы V и VIII; в лимбургском сыре I, II, III, VII, значительное кол-во IV и VIII и следы V. Характерные вкус и консистенция лимбургского сыра обусловлены присутствием IV, VIII и V. Часть I см. Neth. Milk and Dairy J., 1952, 6, 1. Г. Титов

69080. **О возможности реактивации фосфатазы в сырах из пастеризованного молока.** Вентури, Маринелли, Оливо (Osservazioni sulla possibilità di riattivazione della fosfatasi in formaggi preparati con latte pasteurizzato. Venturi R., Marinelli M., Olivo R.), Latte, 1958, **32**, № 5, 319—321 (итал.)

В сырах, изготовленных из цельного молока, подвергнутого кратковременной пастеризации при $\geqslant$ 74°, наблюдается реактивация фосфатазы, тогда как в сырах из молока, подвергнутого более длительной пастеризации при низкой т-ре, реактивации фосфатазы не наблюдается. Из резюме автора

69081. **О микрофлоре, вызывающей позднее газообразование в зернистом сыре.** Полити (Sugli agenti microbici del gonfiore tardivo del formaggio grana. Politi Isidoro), Latte, 1958, **32**, № 4, 251—252 (итал.)

Изучены причины вспучивания 7 проб так называемого зернистого сыра. В 2 пробах вспучивание, обусловленное медленно развивающимся газообразованием, было вызвано деятельностью пропионовых бактерий, в трех других пробах — деятельностью бактерий, продуцирующих масляную к-ту и активных по отношению к лактозе, но не лактатам. В остальных двух пробах установлена деятельность тех и других бактерий. Установлено, что вспучивание наблюдается при слишком медленном или неполном молочнокислом брожении. Из резюме автора

69082. **Подбор бактериальных заквасок для голландского сыра.** Гибшман М. Р., Белоусова Н. Н., Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 356—361

Установлена способность некоторых штаммов *Str. lactis* и *Str. diacetilactis* к значительному торможению развития *Bact. coli aërogenes* и других технически вредных бактерий. Эти штаммы не тормозят развития молочнокислых стрептококков и палочек. Рекомендуют для сыроделия подбирать штаммы с указанной способностью. Из резюме авторов

69083. **О некоторых особенностях распада параказеина при созревании голландского сыра.** Климовский И. И., Тихомирова Т. В., Чекалова К. А., Шляпникова Н. А., Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 329—335

Изменение состава нерастворимого остатка (НО) сыра при созревании нельзя рассматривать как признак того, что весь параказеин подвергается хим. изменениям. Белковоподобные в-ва НО представляют собой, по-видимому, отщепившиеся крупные полипептидные цепи параказеина, не содержащие Р. Растворимые белковоподобные в-ва представляют собой смесь продуктов протеолиза параказеина и содержат также нуклеопротеиды автолизированных бактериальных клеток. Накопление в голландском сыре свободных аминокислот не сопровождается увеличением кол-ва неорганич. Р. Протеолитич. дробление молекулы параказеина не идет до полного освобождения всех аминокислот. Полипептиды сыра принадлежат в основном к фосфорсодержащим в-вам и содержат бо́льшее кол-во Р, чем параказеин и растворимые белковые в-ва сыра. Относительное содержание дикарбоновых аминокислот в сыре в процессе созревания уменьшается, а нейтральных увеличивается, кол-во основных аминокислот почти не меняется.

Из резюме авторов

69084. **Характеристика организмов, обусловливающих порчу сыра коттедж.** Боннер, Хармон (Characteristics of organisms contributing to spoilage in cottage cheese. Bonner M. D., Harmon L. G.), J. Dairy Sci., 1957, **40**, № 12, 1599—1611 (англ.)

Изучено влияние т-ры, pH, NaCl, нагревания и хим. ингибиторов роста на развитие 17 видов микроорганизмов, выделенных из подвергшегося порче сыра коттедж. При 3° в течение 3 суток не наблюдалось развития испытанных микроорганизмов. При 10° в течение 7 дней 15 видов показали различную интенсивность роста. Все испытанные микроорганизмы развивались при pH 6,7—7,4. Все, за исключением *Torulopsis candida*, угнетались при pH $\leqslant$ 5,4—5,2. В 5%-ном р-ре NaCl развивались 14 видов из 17 испытанных, а в 7%-ном р-ре только 4 вида. Пастеризация при 61,7° в течение 30 мин. разрушала все микроорганизмы. Сорбиновая к-та в качестве ингибитора не эффективна в конц-ии $\leqslant$ 0,25% при pH 5,2—6,7, но эффективна при pH 4,8—5,0. Г. Новоселова

69085. **О «мес»-сыре.** Абрамсон (Vad ar mesost? Abramson Ernst), Vär föda, 1956, 8, № 2, 5—6 (шведск.)

«Мес»-сыр и «мес»-масло изготовляют из сыворотки

коровьего или козьего молока с добавлением для улучшения вкуса и стойкости других составных частей молока, в частности молочного жира и стабилизаторов. Проведены исследования сыра (19 проб) и масла (22 пробы) на содержание тростникового сахара (не считая молочного). Среднее содержание воды в «мес»-сыре 17,3% (13—30,8%) и тростникового сахара 6,5% (в пересчете на сухое в-во 9,6%) и в «мес»-масле соответственно среднее 32,3% (20,4—40,4%) и 7,0% (в пересчете на сухое в-во 10,3%). Из исследованных проб только 3 не содержали тростникового сахара. Поскольку «мес»-сыр и «мес»-масло занимают существенное место в питании школьников и тростниковый сахар вызывает повышенный кариез зубов, рекомендуется либо исключить, либо свести до минимума добавление сахара при изготовлении «мес»-сыра и «мес»-масла. Л. Кондратьева

69086. **Сыр со специями и специи для сыра. Андерссон** (Kryddost och ostkryddor. En erinran med anledning av mögelinfektion. Andersson Olof Ant.), Mejeritekn. medd., 1956, 17, № 3, 64, 66 (шведск.)

Для улучшения вкуса в сыр, бедный жирами, рекомендуют добавлять тмин или тмин с гвоздикой. Сыр только с тмином называют «тминным», а с тмином и гвоздикой — «пряным». На 100 *кг* сырного теста добавляют: для пряного сыра 30 *г* тмина *(Cuminum Cyminum)* и 15 *г* гвоздики *(Jambosa Coryophyllus)* и для тминного сыра 50 *г* тмина. Для более жирных сыров кол-во специй снижают на 5 *г*. Применяют также разновидности тмина обыкновенного *(Fructus carvi, Carum carvi)*. Излишне влажный тмин может вызывать плесневение. Гвоздика, напротив, снижает опасность развития плесени. Л. Кондратьева

69087. **Изучение созревания брынзы и применение чистых культур. Ольшанский, Порубнакова, Каван** (Studie zrání hrudkového sýra-brynzy a použití čistých kultur. Olšanský Čestmír, Porubiaková Jarmila, Kavan Alois), Průmysl potravin, 1958, 9, № 3, 123—128 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

69088. **Новые машины для молочной промышленности завода Киффхэузерхютте в Артерн (ГДР). Мушик** (Nowe maszyny mleczarskie produkcji NRD VEB Maschinenfabrik Kyffhäuserhütte Artern — Niemiecka Republika Demokratyczna. Muschik Rudolf), Przegl. mleczarski, 1957, 5, № 11, 21—24 (польск.)

Техническая характеристика и эксплуатационные показатели маслоизготовителя BFA 4/0 емк. 4000 *л*, пластинчатого пастеризатора PA 20/0 производительностью 5000 *л/час*, флягомоечной машины туннельного типа MKW 400 производительностью 400 фляг в 1 час и сепаратора сливкоотделителя MSC на 5000 *л/час*. Г. Титов

69089. **Качество мяса, замороженного и хранившегося в упаковке. Баутон, Говард** (Quality of prewrapped frozen meat cuts. Bouton P. E., Howard A.), Food Preserv. Quart., 1956, 16, № 3, 50—54; Refrig. Cold Storage and Air Condit., 1956, 27, № 9, 24, 26, 28 (англ.)

Исследовано влияние разных видов упаковки (вощеная бумага, пленки из полиэтилена и поливинилвинилиденхлорида) на внешний вид и потери мяса при замораживании, хранении, оттаивании и кулинарной обработке, а также на его вкусовые качества. Опыты проведены на отрубах говяжьего мяса из задне-тазовой (кострец) и передне-тазовой (оковалок) части туши, замороженных при —40° и скорости движения воздуха 305 *м/мин*. После 11—12 недель хранения при —18° мясо оттаивали в течение 24 час. и после кулинарной обработки исследовали органолептич. методами. На мясе, упакованном в пленки, ожогов от замораживания не было, на упакованном в бумагу они наблюдались, но в значительно меньшей степени, чем на мясе без упаковки. Цвет мяса в упаковке также лучше сохранялся. Для упакованного мяса потери при замораживании и хранении меньше, чем для мяса без упаковки, но при оттаивании и тепловой обработке больше; итоговые потери меньше. Вкусовые качества мяса из костреца в основном были выше при замораживании и хранении в упаковке. Мясо оковалка, замороженное четвертинами, было несколько жестче и с менее выраженным вкусом, чем замороженное более мелкими кусками. Г. Л.

69090. **Биохимические изменения мяса при холодильной обработке. Посо-Фернандес, Морено-Кальво, Муньос-Дельгадо-Ортис** (Alteraciones bioquímicas de los tejidos animales en relación con el frio. Productes carnicos. Pozo Fernandez Rafael, Moreno Calvo Jose, Muñoz Delgado Ortiz Jose Antonio), Ganadería, 1958, 16, № 178, 191—193 (исп.)

Обзор. Библ. 13 назв. Г. Н.

69091. **Изменение веса мороженого мяса при выпуске с холодильника в торговую сеть. Кончаков Г.**, Холодильн. техника, 1958, № 2, 42—44 (рез. англ.)

Установлено, что в результате конденсации влаги из окружающего воздуха при отпуске и реализации мяса привес может составить 0,5—1,37%. Г. Н.

69092. **Фосфаты в мясной промышленности. Кендерешки, Энгль** (Fosfati u klaničnoj industriji. Kendereški Svetozar, Engl Drago), Tehnika, 1958, 13, № 4; Prehran. ind., 12, № 4, 51—53 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Исследована возможность применения препаратов фосфатов различных фирменных марок в мясной пром-сти. Установлено, что наилучшие результаты дает применение препарата «Плазмаль» (П). При пр-ве вареной колбасы из парного мяса добавление П не имеет существенного значения. При переработке мясного фарша из охлажд. мяса и фарша, который из-за неправильной обработки потерял свою связную консистенцию, добавка П значительно улучшает качество мяса и полученных из него изделий. При добавлении 0,3% П получают плотные, сочные, вкусные колбасы хорошего внешнего вида и приятного аромата. По резюме автора

69093. **О производстве мясных консервов. Могилевский И. Ш.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 5, 17—19

На з-дах, вырабатывающих мясные и мясо-растительные консервы, необходимы дефростеры для оттаивания мяса при регулировании т-ры и влажности воздуха. Необходимо создать механизированные линии, усовершенствовать эксгаустер и наладить произ-во аппаратов системы Жадана для проверки герметичности банок, а также изучить причины брака мясных консервов и разработать режимы стерилизации для всех видов и размеров тары. Из резюме автора

69094. **Количественное определение следов ртути, свинца и мышьяка в мясных бульонах. Крейцар** (Kvantitativní stanovení stop rtuti, olova a arsenu v polévkovém koření. Krejcar Emil), Průmysl potravin, 1958, 9, № 3, 162—163 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Модифицированы методы минерализации проб и колориметрич. определения Hg, Pb и As в бульонных кубиках и других продуктах. Г. Н

69095. **Развитие производства и применения искусственных оболочек для колбас. 2. Натуриновая оболочка и ее применение. Фрейбе** (Der Siegeszug der Kunstdärme. 2. Der Naturin-Darm und seine

Verwendung. Freybe), Vieh- und Fleischwirtsch., 1956, № 11, 259—261 (нем.)

Натуриновую оболочку изготовляют из нижнего слоя шкур крупного скота. После механич. и соответствующей хим. обработки получают гомог. волокнистую массу. Пропуская последнюю через кольцевую фильеру, формуют оболочку в виде длинной кишки требуемого калибра. Высушенную оболочку вяжут пучками по 20 *м* или выпускают круглой формы. Прямые пучки соответствуют натуральным говяжьим кругам диам. 43—75 *мм* и синюгам диам. 90, 105, 120 *мм;* круглые пучки — говяжьим черевам 35, 43 и 47 *мм.* Оболочки хранят в сухом холодном месте. Натуриновая оболочка пригодна для шприцевания всех видов колбасных изделий. Для изготовления сырокопченых колбас натуриновую оболочку, нарезанную и отвязанную с одного конца, замачивают на 30 мин. в теплой воде, плотно шприцуют и часто штрикуют, относительная влажность при копчении $\geqslant$90—95%; для полукопченых и вареных колбас шприцевание слабое, варка при 75—77° ($\leqslant$ 80°). Для произ-ва сосисок готовят съедобную натуриновую оболочку требуемого калибра. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 29091.

И. Шахунянц

69096. **Поточная линия производства сушеного мяса, не требующего варки. Иванова Г. А., Петкевич В. П., Чиненова Э. Г., Минквиц М. Л.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 5, 6—7

Описана линия производительностью 6 *т* в сутки. Мороженое мясо дефростируют при 15—20° в течение 18—24 час., моют, режут и варят в течение 20 мин. под давл. 2 *ати.* Бульон концентрируют до содержания 40—45% сухих в-в. Вареное мясо после жиловки смешивают с конц. бульоном в кол-ве 8—10% от веса вареного мяса. Смесь измельчают на волчке и сушат (в паровой конвейерной сушилке RCA-80) при т-ре воздуха над первой лентой 54—58°, под лентой 120—125°, над второй лентой 74—78°, под лентой 110—115°, над третьей лентой 60—64°, под лентой 85—90°, над четвертой лентой 50°, под лентой 52°. Общая длительность сушки 52—60 мин. Влажность сушеного мяса 9—10%, набухание и восстанавливаемость в кипятке в течение 2—3 мин. Экстрактивность мяса $\geqslant$ 14%. Г. Н.

69097. **Совмещенный цикл холодильных машин. Бадылькес И., Кобулашвили Ш.,** Холодильн. техника, 1957, № 4, 9—12

Описан совмещенный холодильный цикл, принятый для осуществления на одном из холодильников Главмясорыбторга. Г. Н.

69098. **Применение антибиотиков в китобойном промысле. Перси** (Antibiotics in the whaling industry. Percy A. J.), Chem. Prod., 1958, **21,** № 3, 105 (англ.)

Для предохранения от порчи туш китов во время буксирования от мест убоя к месту переработки предлагается вводить в тушу вместе со сжатым воздухом р-р антибиотика окситетрациклина (препарат Биостат), что позволяет увеличить выход китового жира при переработке китов с 65 до 90%. С. Елманов

69099. **К вопросу улучшения качества клипфиска. Миндер Л. П., Певцова О. А., Седунов М. П.,** Научно-техн. бюл. Полярн. н.-и. ин-та морск. рыбн. х-ва и океаногр., 1958, № 1 (5), 49—51

Опытами посола рыбы мытой солью установлено, что для предотвращения пожелтения клипфиска необходимо применять чистую соль, однако необходимо детальное изучение причин пожелтения, влияния Cu, Fe, Ca. Г. Н.

69100. **Опыт Керченского консервного завода по усовершенствованию некоторых узлов паромасляной обжарочной печи. Райков Н. Н.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 5, 10—11

Описаны вентиляционная установка для удаления вторичных паров из паромасляной печи для обжарки рыбы, устройство для контроля нижнего уровня масла и усовершенствованный узел для удаления фузов. Г. Н.

69101. **Крупо-овощные концентраты. Гуляев В. Н., Ласковая Р. Б.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 5, 4—6

Приведены рецептуры, описана технология произ-ва конц. соусов и крупо-овощных супов. Г. Н.

69102. **Фенольные вещества в чае. II. Их происхождение в качестве продуктов ферментативного окисления в процессе ферментации. Робертс. III. Спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой области спектра. Робертс, Вильямс** (The phenolic substances of manufactured tea. II. Their origin as enzymic oxidation products in fermentation. Roberts E. A. H.; II. Ultra-violet and visible absorption spectra. Roberts E. A. H., Miss, Williams D. M.) J. Sci. Food and Agric., 1958, **9,** № 4, 212—216; 217—223 (англ.)

II. Коричневые кислые пигменты и желтые нейтр. пигменты черного чая предварительно названы соответственно теарубигинами и теафлавинами. Эти и другие в-ва, характерные для черного чая, образуются в процессе ферментации, главным образом, в результате ферментативного окисления эпигаллокатехина и эпигаллокатехингаллата. Возможно, что теафлавины являются промежуточными продуктами процесса образования теарубигинов.

III. Спектры поглощения фракций теарубигина очень сходны между собой и заметно отличаются от спектров теафлавинов. Теафлавин и теафлавингаллат имеют подобные спектры поглощения, сходные со спектрами пурпурогаллина. Найдены в-ва, имеющие полосы поглощения при 275 *мμ*. Предположительно идентифицирована соль 5,7,3′,4′,5′-пентаоксифлавилиума. Предполагают присутствие *п*-кумарилхинной или *п*-кумаровой к-т. Часть I см. РЖХим, 1958, 9739.

Резюме авторов

69103. **К вопросу улучшения аромата чая. Лазаридис К. Г.,** Чаиса да субтропикул культурата срулиад сакавширо самецниерокпвлевити институтис биулетени, 1957, № 3, 100—118 (груз.); Бюл. Всес. н.-и. ин-та чая и субтроп. культур, 1957, № 3, 103—121 (русск.; рез. англ.)

Установлено, что при существующей технологии сушки теряется до 60% эфирного масла (ЭМ). Для снижения потерь нужно тщательно регулировать т-ру сушки и скорость воздуха. Наименьшие потери отмечены при 70 и 100° и особенно при скорости воздуха 0,6 *м/сек.* При сушке первой фракции листа можно применить толщину слоя $\leqslant$ 40 *мм* и более высокую т-ру, для второй и третьей фракции 20—30 *мм.* По содержанию ЭМ однократная сушка предпочтительнее двукратной. Рекомендуется т-ра сушки 95—100° при второй скорости движения лент в печи и скорости воздуха 0,6 *м/сек.* Из резюме автора

69104. **К вопросу изменения окраски табака в зависимости от содержания полифенольных веществ. Юношев В. К.,** Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1958, вып. 19, 23—39

Установлено, что кол-во неокисленных полифенолов во время сушки табачных листьев закономерно снижается по мере увеличения сроков высушивания, накопление оранжевых, красных и красно-коричневых тонов сопровождается резким увеличением кол-ва обратимо-окисленных полифенолов. Одновременно развивается р-ция между хиноидными формами полифенолов и аминокислотами и нарастает кол-во N, осаждаемого кремневольфрамовой к-той. Накопление обратимо-окисленных полифенолов повышает возможность окислительного дезаминирования аминокислот.

Р-ция взаимодействия хинонов с белками и аминокислотами является решающим звеном в формировании окраски табака и его курительных достоинств в процессе автолиза. Из резюме автора

69105. **Электрофизические свойства табака.** **Максимов Г. А.**, Табак, 1957, № 4, 19—21

Приведены данные определений диэлектрич. свойств (диэлектрич. проницаемости, тангенса угла диэлектрич. потерь и коэф. диэлектрич. потерь) при частоте 13,6 *Мгц* и влажности табака мéшки первого сорта в диапазоне 6—17%, при т-рах 20—75°. Установлено, что значения диэлектрич. коэф. табака увеличиваются с повышением т-ры и влажности. Результативные кривые коэф. диэлектрич. потерь возрастают сначала линейно, а затем с ускорением. Абс. численные значения диэлектрич. коэф. резаного табака достаточно велики и близки к таким материалам, как древесина, зерно и другие влажные полупроводниковые материалы, обладающие капиллярно-пористой структурой. Г. Диккер

69106. **Выделение лимонной кислоты из отходов табака различных районов Грузии.** **Гахокидзе А. М.**, Тбилисис сахелмципо педагогиури институтис шромеби, Тр. Тбилисск. гос. пед. ин-та, 1957, **11**, 651—659 (рез. груз.)

Установлено, что табачное сырье из Лагодехского района в среднем содержит 6,37% лимонной к-ты, а из Гагринского района 4,71%. Из резюме автора

69107. **Вещества, добавляемые при производстве пищевых продуктов.** **Банфилд** (Food additives. Banfield F. H.), Chem. Trade J. and Chem. Engr, 1958, **142**, № 3790, 1037—1038 (англ.)

Обзор по вопросам развития применения консервантов, антиоксидантов, в-в, предотвращающих изменения цвета продуктов (лимонной к-ты, SO_2), желирующих в-в и эмульгаторов, а также фосфатов (для улучшения водопоглотительных свойств белков мяса). Г. Н.

69108. **Полифосфаты в пищевых продуктах.** **Руф** (Polyphosphate in Lebensmitteln. Ruf F.), Mitt. Geb. Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1957, **48**, № 6, 451—467. Diskuss., 468 (нем.)

Обзор работ в области методов получения фосфатов и полифосфатов и их применения в пищевой промсти для сохранения и повышения питательной ценности и вкусового качества различных продуктов. Библ. 44 назв. Т. Сабурова

69109. **Разделение и идентификация синтетических пищевых красителей при помощи радиальной хроматографии на бумаге. Сообщение I.** **Серини** (Separazione ed identificazione mediante cromatografia su carta delle sostanze coloranti sintetiche aggiunte agli alimenti. Nota I. Serini Giuseppe), Chimica, 1958, **34**, № 3, 95—96 (итал.; рез. англ.)

Описан метод разделения тартразина, хинолина желтого, солнечно-желтого FCF, амаранта, пунцового 4R пунцового 6R, азорубина, эритрозина, индиготина. В качестве подвижного р-рителя использована смесь бутанол-пиридин-вода (6 : 4 : 3). Приведены величины R_f. Г. Н.

69110. **Применение хроматографии на бумаге для разделения синтетических красителей, допускаемых для подкрашивания пищевых продуктов. Сообщение I.** **Пуче** (Cromatografía de partición sobre papel de filtro de los colorantes sintéticos autorizados para colorear alimentos. Primera comunicacion. Puche Rodolfo Carlos T.), Rev. Asoc. bioquím. argent., 1957, **22**, № 112, 228—236 (исп.)

Описан метод разделения красителей при помощи двухмерной хроматографии на бумаге с применением в качестве р-рителей *н*-бутанола, насыщенного HCl, и смеси 0,5 *мл* ксилидина, 5 *мл* конц. HCl и 10 *мл* воды. Г. Новоселова

69111. **Исследование химических консервантов. Сообщение II. Метод определения бактерицидного действия химических консервирующих веществ.** **Райбле, Буш** (Untersuchungen an chemischen Konservierungesmitteln. II. Mitt. Verfahren zur Bestimmung der antimikrobiellen Wirksamkeit von chemischen Konservierungsmitteln. Raible Karl, Busch Gisela), Z. Lebensmittel-Untersuch. und-Forsch., 1957, **105**, № 3, 174—180 (нем.)

Продажный мальцэкстракт разбавляют водой до 10%-ной конц-ии, на 1 *л* вносят 8,9 *г* Na_2HPO_4 и 8,0 *г* лимонной к-ты (до pH 4,1—4,2), р-р стерилизуют и после охлаждения фильтруют. В полученный субстрат вносят чистую культуру винных дрожжей (штамм T). Через 3 суток культуру делят на порции и в каждую из них вносят различные кол-ва испытуемого консерванта. Кол-во выживших клеток дрожжей определяют спектрографом Цейсса или колориметром Эппендорфа через определенные промежутки времени или к концу максим. развития дрожжей в контрольной пробе (без консервантов). Метод успешно использован для определения миним. доз Na-сорбата и борной к-ты при действии их на дрожжи в аэробных и в анаэробных условиях. Сообщение I см. РЖХимБх, 1957, 23441. В. Гурни

69112. **Изучение консервантов для пищевых продуктов. LXIV. Изучение алкил-*n*-оксибензоатов в качестве консервантов. (2) Фунгицидное действие алкил-*n*-оксибензоатов и их моногалоидных производных при добавлении к соевому соусу.** **Хиран** (Hirai Kunio), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 12, 1279—1282 (японс.; рез. англ.)

Изучено консервирующее действие 32 эфиров *n*-оксибензойной к-ты и их моногалоидных производных по отношению к соевому соусу. Наибольшее консервирующее действие показал гексил-*n*-оксибензоат. Из галоидных производных наиболее сильное консервирующее действие проявили амиловый эфир 3-хлороксибензойной к-ты, бутиловый эфир 3-бромоксибензойной к-ты и пропиловый эфир 3-йодоксибензойной к-ты. Сообщение LXIII см. РЖХим, 1958, 45966. Г. Н.

69113. **Новые материалы для упаковки пищевых продуктов.** **Чанетти** (Moderni materiali per imballaggi. Cianetti Elvio), Rassegna chim., 1957, 9, № 5, 19—27 (итал.)

Доклад на заседании Национального объединения химиков Италии. Рассмотрены вопросы, связанные с применением пластмассовых пленок, предотвращением коррозии металлич. тары и пропиткой тары из дерева, ткани и бумаги. Г. Н.

69114. **Требования, предъявляемые к бумаге и пластикам, применяемым для изготовления бумажной посуды и ящиков [для пищевых продуктов].** **Мейдер** (Paper-plastics requirements of the cup and container industry. Maeder H. G., Jr), Paper Box and Bag Maker, 1957, Oct., 212—216 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 23516.

69115. **Закатка банок.** **Савари** (Le sertissage. Savary Marcel), Rev. conserve France et Union franç., 1958, 13, № 1, 35—36 (франц.)

Краткий обзор эволюции методов герметич. укупорки металлич. консервной тары. Т. Сабурова

69116. **Защита банок для консервов и перспективы применения электролитической жести.** **Капуано** (La protezione delle scatole per alimenti conservati con particolare riferimento all'impiego della banda stagnata elettrolitica. Capuano Giuseppe), Ind. conserve, 1958, 33, № 1, 33—36 (итал.; рез. англ., нем.)

Расмотрены преимущества и недостатки применения лаков, масляно-смоляных лаков и синтетич. продуктов для защиты консервных банок, а также вопросы, связанные с консервированием продуктов, вызывающих

коррозию банок, в частности продуктов, богатых серусодержащими белками. Из резюме автора

69117. **Автоматизация в пищевой промышленности.** **Грушевой С. Б., Кононенко Г. И.,** Приборостроение, 1958, № 5, 12—15

Рассмотрены вопросы, связанные с комплексной автоматизацией элеваторного х-ва, мукомольного, сахарного, кондитерского, спиртового, хлебопекарного, консервного и мясомолочного произ-в. Г. Н.

69118 Д. **Исследование кинетики и динамики процесса завяливания чайного листа. Еремеишвили** И. П. Автореф. дисс. канд. техн. н., Груз. с.-х. ин-т, Тбилиси, 1958

69119 Д. **Формирование окраски табака во время сушки и ферментации. Юношев В. К.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Краснодарск. ин-т пищ. промсти, Краснодар, 1958

69120 П. **Способ торможения порчи пищевых продуктов. Гриффин** (Process for retardation of the deterioration of produce. Griffin Curtis E.). Пат. США 2759827, 21.08.56

Для приготовления состава для обработки плодов и овощей с целью торможения их порчи смесь, содержащую (в вес. ч.) воды 1370, лимонной к-ты 66, гидрированного (с т. пл. ~32°) растительного масла 9, тщательно перемешивают при нагревании до ~71°, затем, продолжая перемешивать, медленно охлаждают до ~20°, выдерживают в течение короткого времени до расслоения, отделяют водн. суспензию, растворяют в ней ~40 вес. ч. глюкозы (предпочтительно в виде 80%-ного водн. р-ра) и перемешивают в течение нескольких часов. Полученный состав безвреден и не имеет запаха. Свежие плоды и овощи опрыскивают этим составом или погружают в него. Такая обработка удлиняет срок хранения свежих плодов и овощей без изменения их внешнего вида и вкусовых свойств. Способ применяется для обработки петрушки, моркови, шпината, брокколи, сельдерея, сельдерея салатного, редиски, свеклы, гороха, фасоли волокнистой, зеленого лука, лука порея, цветной капусты, молодого картофеля, авокадо, томатов, молодой кукурузы, огурцов, яблок, вишни, апельсинов, лимонов, грейпфрута, абрикосов, клубники, дынь, ревеня, винограда, слив, груш. Г. Новоселова

69121 П. **Быстрое замораживание пищевых продуктов. Малецкий** (Quick freezing of foods. Malecki George J.). Пат. США 2785075, 12.03.57

Для быстрого замораживания или охлаждения пищевых продуктов наносят на их поверхность водн. р-р гидрофильного полимера, образующего гель (агар, пектин, альгинат, желатина, метилцеллюлоза, крахмал, ирландский мох, зеин, клейковина, метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, водорастворимая этилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза, поливиниловый спирт, камеди и другие диспергирующиеся в воде коллоиды). Продукт, покрытый такой оболочкой, помещают в вакуум-камеру, где вследствие быстрого испарения влаги с поверхности геля продукт, в зависимости от величины вакуума и толщины нанесенного слоя, охлаждается до требуемой т-ры или замерзает. После испарения влаги поверхность продукта остается покрытой пленкой колл. в-ва, что способствует его дальнейшему лучшему сохранению. Выбор и конц-ия колл. в-ва и величина вакуума зависят от характера охлаждаемого или замораживаемого продукта. Пример. Свежий зеленый горошек охлаждают до 4—8°, погружают в колл. р-р, содержащий 1,5% агара и 1% карбоксиметилцеллюлозы, и нагретый до 50—95° во избежание преждевременного застывания; горошек, покрытый влажной пленкой, нагревают до 50—60° на транспортере с электрич. обогревом, на поверхности горошка дают застыть пленке толщиной ~ 0,5 *мм*; помещают горошек в вакуум-камеру, где поддерживается давл. < 4,3 *мм* (обычно 1 *мм*). Горошек быстро замерзает и охлаждается до —18°. Если подлежащий замораживанию продукт содержит большое кол-во воздуха, напр. ломтики яблок, то перед погружением его в р-р колл. в-ва его предварительно деаэрируют в вакууме при 26—28 *мм* рт. ст. Метод применим для замораживания томатов, огурцов, дынь, рыбного филе, мяса и др. При охлаждении продукта применяют менее глубокий вакуум. Для лучшего сохранения продукта в р-р колл. в-ва добавляют, напр., соли сернистой или аскорбиновой к-ты. Т. Сабурова

69122 П. **Метод производства упакованного хлеба и мучных кондитерских изделий. Листон** (Method of producing wrapped bread and similat bakery products. Liston S.). Англ. пат. 707453, 21.04.54

Упаковка состоит из: 1) заготовки определенной формы или открытой коробки из соломенного картона, тонкой древесины или другого устойчивого материала, закрывающихся после охлаждения выпеченного изделия, с образованием вокруг изделия предохраняющей оболочки; 2) прослойки между выпекаемым изделием и упаковкой, которую наносят на обертку или тесто. Прослойка может содержать большое кол-во белка и включать панировочные сухари, отруби, крупку, гранулированную клейковину, ореховую муку, специи, сухой яичный белок или растительные продукты. Тесто при помощи щетки или струи смачивают водн. пищевым р-ром или ароматизирующим ингредиентом и покрывают сухарями и т. п. Коробки или другой упаковочный материал с наружной стороны для предохранения от загрязнения смазкой хлебных форм могут быть покрыты цементирующим в-вом, содержащим асбест, опилки и т. п., или металлич. фольгой. В. Базарнова

69123 П. **Способ непрерывного производства аэрированного шоколада и других кондитерских изделий. Чикконе** (Method of continuously producing aerated chocolate and other confections. Ciccone Vincent R.) [Charms Co.]. Пат. США 2784096, 5.03.57

Патентуются устройство и способ для непрерывного произ-ва шоколада и других подобных изделий, насыщенных воздухом или инертным газом (N_2, CO_2). Обрабатываемую массу, нагретую до легко текучего состояния (для шоколада ~ 45°), при помощи насоса пропускают непрерывно через барабан с мешалкой, в который нагнетается газ. Барабан имеет рубашку, в которой протекает холодная вода для охлаждения обрабатываемой массы до т-ры застывания жира (для шоколада 20,5°). Благодаря энергичному перемешиванию (400 об/мин.) охлажд. масса, насыщенная мелкими пузырьками газа, приобретает пластичность, которая позволяет при дальнейшем продвижении выдавливать ее для формования через отверстия желаемого сечения. Получаемые ленты режутся и глазируются шоколадом. Можно формовать таким способом шоколад с начинками и различными добавками. Приведена схема устройства. В. Реутов

69124 П. **Способ быстрого приготовления желейного десертного продукта. Митчелл** (Method for making a quick-setting gelatin dessert. Mitchell William A.) [General Foods Corp.]. Пат. США 2785072, 12.03.57

Патентуется улучшенный способ приготовления быстрозастывающего желатинового десерта. К порции сухого десертного продукта весом ~ 99 *г*, состоящей из 85% сахарозы, 10% желатины, лимонной к-ты, соли, красящих и ароматич. в-в, добавляют чашку кипящей воды, после растворения (в течение 2 мин.) добавляют 8—12 кусочков льда общим весом 40 *г* и размешивают

в течение 1,5—3 мин. Введение льда необходимо для быстрого понижения т-ры р-ра до 2—8°. Нерастворившийся лед удаляют, а р-р помещают в холодильник на 20—30 мин. или оставляют при 20° до образования студня. В. Никифорова

69125 П. **Получение карамельного красителя. Пайл, Лонгенеккер** (Caramel color manufacture. Pyle Ronald E., Longenecker Joseph B.) [Union Starch & Refining Co.]. Пат. США 2784118, 5.03.57

Патентуется способ получения карамельного красителя различной интенсивности, используемого в кондитерской пром-сти для кексов, печенья, конфет в качестве красящего и пенообразующего в-ва. К водн. р-ру гидролизата крахмала (тапиоки, риса, пшеницы, бататов и в особенности кукурузы) или чистой глюкозы (могут быть использованы отходы, получаемые при кристаллизации глюкозы), плотностью 30—45° Bé, содержащего >60% редуцирующих сахаров (в пересчете на глюкозу), добавляют щелочь (NaOH, KOH) до конц-ии ее в р-ре 0,1—5,0%. Р-р подогревают до 65—121° в течение 15 мин.—2 час. (до уменьшения уд. вращения р-ра), добавляют к-ту (HCl, H_2SO_4) до pH 2—5 и для карамелизации повышают т-ру до 135—193° до получения интенсивности окраски р-ра в 2—30 ед. Ловибонда. Добавление щелочи к водн. р-ру глюкозы вызывает изомеризацию и образование фруктозы. Пример. К р-ру глюкозы с содержанием редуцирующих в-в ~80%, плотностью 45° Bé и pH 4,5 добавляют 30% NaOH до содержания 0,5% щелочи в р-ре. Подогревают до 121° в течение 15—30 мин., добавляют 50% H_2SO_4 и доводят pH р-ра до 3,0. Затем для карамелизации выдерживают р-р при 177° ~ 1 часа, добавляют 35% (по объему) воды и получают р-р красящей силы 15—20 ед. Ловибонда. В. Никифорова

69126 П. **Способ обработки сушеных плодов. Шварц** (Method of treating dried fruits. Schwarz Theodor A.) [California Prune and Apricot Growers Association]. Пат. США 2789057, 16.04.57

Патентуется способ обработки сушеных плодов, в частности чернослива, перед упаковкой. Сушеные плоды заливают водой, нагревают до ~120° под давлением, достаточным для предотвращения кипения воды, выдерживают в этих условиях 4—5 мин., снижают т-ру до ⩾60° для предотвращения потемнения мякоти плодов и снижают давление. Обработка повышает влажность сушеных плодов, улучшает их консистенцию, вкусовые свойства и стойкость при хранении. Г. Новоселова

69127 П. **Сушка жидких пищевых продуктов. Кауфман** (Desiccation of liquiform food products. Kaufman Vern F.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2785077, 12.03.57

Патентуется способ сушки плодо-ягодных соков, осветленных или содержащих частицы взвешенной мякоти, до получения сухого пористого сыпучего концентрата, легко смешивающегося с водой и образующего при этом высококачественный продукт, схожий с натуральным исходным соком. Свежий сок, преимущественно томатный, уваривают в вакууме при 10—66° до получения концентрата, содержащего 35—80% сухих в-в, гомогенизируют на колл. мельнице, любым способом аэрируют или насыщают N_2 или CO_2 до увеличения объема массы на 10—50% (преимущественно на 20—40%), вновь пропускают через колл. мельницу для обеспечения равномерного распределения пузырьков газа в продукте, охлаждают до т-ры от —1 до —18° (преимущественно до —12°, —7°), сушат в вакуум-сушилке на лотках или в непрерывнодействующей вакуум-сушилке на ленте. Давление в сушилке не превышает 3 *мм* рт. ст. В первый период сушку ведут без применения нагревания, продукт при этом увеличивается в объеме в 3—20 раз, лучше всего в 10—20 раз; вследствие испарения влаги т-ра продукта понижается до —18°, —7°, а продукт приобретает твердую консистенцию. Затем т-ру сушилки быстро поднимают до 66—94°, продукт нагревается до 38—66°, т-ру сушилки поддерживают на данном уровне до полного высушивания продукта. Готовый продукт с влажностью ~4% упаковывают в герметич. металлич. тару с добавлением водопоглотителя. Для повышения стойкости продукта в жидкий концентрат вводят SO_2 в кол-ве 50—500 *мг/кг* или в готовый продукт добавляют 0,001—0,1% антиокислителя. Для улучшения вкуса в готовый продукт добавляют натуральные ароматич. в-ва, для чего их, напр., смешивают с расплавленным переохлажденным сорбитом, смесь подвергают кристаллизации и добавляют к сухому продукту или смешивают ароматич. в-ва с расплавленным сахаром (глюкозой, сахарозой, мальтозой, лактозой, фруктозой или другим) и полученную после охлаждения аморфную массу добавляют к продукту. Такой способ введения ароматич. в-в предотвращает их улетучивание. Таким путем могут быть добавлены, напр., летучие ароматич. в-ва, улавливаемые при сгущении или сушке натуральных соков. Примеры. 1: Свежий томатный сок нагревают до 82° для инактивации ферментов; уваривают до содержания 36% сухих в-в, гомогенизируют на колл. мельнице, аэрируют до увеличения объема на 45%, разливают на лотки, помещают в вакуум-сушилку при 24°, в течение 6 мин. снижают давление до 1 *мм* рт. ст., т-ра продукта понижается до —12°, нагревают до 66°, высушивают в течение 3 час., охлаждают. Объем продукта при сушке увеличивается в 5—10 раз. Пример 2: Яблочное пюре сгущают в вакууме до содержания 38% сухих в-в, охлаждают до —12°, аэрируют до увеличения объема на 20%, вновь охлаждают до —12°, помещают в вакуум-сушилку; в течение 6 мин. понижают давление до 1 *мм* рт. ст., причем т-ра концентрата понижается до —18°; нагревают до 55°, выдерживают в течение 5 час. и охлаждают. В процессе сушки объем продукта увеличивается в 5 раз. Т. Сабурова

69128 П. **Направляющие для режущего инструмента при разрезке упакованного пищевого продукта. Хит** (Cutting guide for packaged food material. Heath Howard B.). Пат. США 2789913, 23.04.57

Для облегчения разрезания на части правильной формы большого сплошного бруса мягкого пластичного пищевого продукта (напр., сыра и масла) предлагается усовершенствованная тара для него, снабженная спец. приспособлением для направления режущего орудия. Тара представляет собой прямоугольного сечения ящик из сравнительно жесткого листового материала; с продольными кромками дна ящика шарнирно соединены откидные стенки из того же материала, высота которых приблизительно равна высоте ящика и которые могут быть установлены вертикально над дном ящика, когда он поставлен дном вверх. В пространство, ограничиваемое поднятыми таким образом стенками и дном ящика, помещают предварительно вынутый из ящика пищевой продукт. В откидных стенках на середине их длины проделаны вертикальные, расположенные друг против друга, прямые или фигурного очертания направляющие прорези, по которым перемещается сверху вниз режущий инструмент при разрезке бруса в поперечном направлении. Для разрезания продукта на небольшие бруски прямоугольного сечения на концах откидных стенок имеется несколько пар расположенных друг против друга коротких продольных прорезей для направления по ним режущего инструмента при разрезании в горизонтальном направлении. С. Светов

69129 П. Способ обработки пищевого продукта. Дейвис (Comestible treating methods. Davis Albert S. Jr) [Research Corp.]. Пат. США 2789914, 23.04.57

Патентуется быстрый способ тепловой обработки и одновременного копчения мяса, ветчины, колбас. В замкнутой камере продукт подвергают тепловому воздействию ВЧ-поля частотой от 100 *кгц* до 1000 *Мгц* и одновременному копчению в высоковольтном электрич. поле. Применение способа обеспечивает миним. снижение влажности и пищевой ценности продукта. Обработку мелких изделий, напр. сосисок, можно вести непрерывным способом. Г. Новоселова

69130 П. Метод получения высококачественного сухого концентрата картофельного пюре. Кординг, Уиллард (Method for control of texture of dehydrated potatoes. Cording James, Jr, Willard Miles J., Jr) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture.] Пат. США 2787553, 2.04.57

Патентуется способ получения сухого концентрата картофельного пюре из картофеля любых сортов с любым содержанием сухих в-в. Очищ. нарезанный картофель предварительно бланшируют в воде при 60—82° в течение 10—60 мин. Режим бланширования устанавливают в зависимости от сорта и содержания сухих в-в в картофеле. Для достижения оптимальной мучнистости при высоком содержании сухих в-в в картофеле повышают т-ру бланширования и сокращают ее продолжительность. При низком содержании сухих в-в в картофеле рекомендуется бланшировать его при 60—65° в течение 60 мин. Бланшированный картофель варят при 100° в течение 16 мин.; превращают в пюре, в случае надобности разбавляют водой до содержания 20% сухих в-в, высушивают на двухвальцовой сушилке до влажности 4—10%. Зазор между вальцами устанавливают 0,13—0,38 *мм*. Полученную сухую пленку дробят до получения хлопьев. Перед употреблением готовый сухой концентрат смешивают с водой или молоком. На 1 ч. сухого концентрата берут 5 ч. жидкости. Т. Сабурова

69131 П. Ароматизация заменителя кофе. Эбихара Кэнкити. Японск. пат. 4429, 28.06.55

Патентуется способ произ-ва заменителя кофе с ароматом, полностью соответствующим натуральному кофе. 1. Р-р древесного уксуса нейтрализуют щелочью, добавляют эфир и, слегка помешав, оставляют на некоторое время. В-ва с высокой точкой кипения переходят в эфир и р-р расслаивается. С помощью делительной воронки отделяют эфирный слой и отгоняют эфир. 100 ч. темно-коричневого остатка смешивают с 90—100 ч. в-ва, являющегося побочным продуктом процесса получения ундекеновой к-ты из касторового масла. 2. Этиловый эфир адипиновой к-ты (100 ч.) смешивают с пропиловым эфиром этой к-ты (91—114 ч.). 3. 100 ч. α-оксилауриновой к-ты смешивают с 26—11 ч. ацетиллиналола. Три полученных продукта смешивают в соотношении: 100 : 71—83 : 42—66. В качестве добавочного ароматич. соединения вводят продукт, полученный при смешивании фурфурилового спирта и фурфурилуксусной к-ты со смесью этилацетата и амилацетата и со смесью этилацетата и этилформиата. В. Гужавин

69132 П. Способ получения почти бесцветных экстрактов красного перца. Рукопф (Verfahren zur Darstellung fast farbloser Capsicum-Extrakte. Ruhkopf Hans) [P. Beiersdorf & Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 953904, 6.12.56

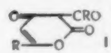
В случае присутствия хлорофилла экстракт перед обесцвечиванием пропускают через Al_2O_3. Красный экстракт растворяют в равном весовом кол-ве алицикличн. эфира, фурана, тетрагидрофурана или диоксана и медленно упаривают при ⩽ 100° под пониженным давлением и при пропускании воздуха через р-р. При этом под каталитич. влиянием р-рителя образуются небольшие кол-ва эфироперекисей, окисляющих красящее в-во в бледно-желтый конечный продукт и по окончании процесса бесследно исчезающих из экстракта. Никакого влияния на содержание действующего в-ва при этом не наблюдается. Л. Михельсон

69133 П. Стабилизация уксуса. Риц (Vinegar product and process of manufacture. Rietz Carl A.) [Rietz Manufacturing Co.]. Пат. США 2785073, 12.03.57

К уксусу добавляют тонкоразмолотую желатину (Ж) в кол-ве 0,5—1% и энергично перемешивают до образования колл. р-ра. Такая обработка не изменяет вкуса и цвета винного уксуса и предотвращает помутнение и выпадение осадка при хранении. Одновременно с Ж могут быть добавлены тонкоразмолотые специи, которые так же равномерно диспергируются в уксусе, не выпадая в осадок. Стабилизированный уксус используется в качестве столового, а также при произ-ве заправок для салата и маринадов. Г. Новоселова

69134 П. Способ получения производных пирана. Раушер, Опель, Ардельт (Verfahren zur Herstellung von Pyranabkömmlingen. Rauscher Karl, Opel Hans, Ardelt Wolfgang). Пат. ГДР 13889, 27.09.57

Производные пирана, являющиеся консервантами для пищевых продуктов, общей ф-лы (I) (R — любой



насыщ. или ненасыщ. радикал алифатич. или ароматич. ряда) получают при нагревании до повышенной т-ры ацетоуксусного эфира или его гомологов ф-лы R—CO—CH_2—COOR′ (R является одним из вышеупомянутых радикалов, а R′ — алкил) в присутствии катализатора (напр., Cu) грубо или мелкораздробленного или применяемого на носителе. Полученный в результате р-ции спирт отгоняют. Синтезированные производные пирана уже в небольших дозах проявляют бактерицидное действие. Пример. 50 вес. ч. ацетоуксусного эфира нагревают 6—9 час. с 0,5 вес. ч. порошкообразной Cu до 210—240°, получаемый спирт отгоняют. После удаления непрореагировавшего эфира продукт конденсации — дегидрацетовую к-ту отгоняют под давл. 12 *мм* рт. ст. при 140—150° и очищают, напр., путем перекристаллизации из спирта. Т-ра плавления чистого препарата 109—110°. Выход 70—80% от теоретического. Катализатор после соответствующей обработки используют снова. В. Гурни

См. также раздел *Техническая биохимия* (выпуск Биологическая химия) **и рефераты:** Липолитические ферменты зерна 25855Бх. Влияние нагревания на перевариваемость белков сои 25786Бх. Аромат земляники 68616. Радиостронций в биологич. материалах Англии 25635Бх, 25637Бх. Действие фунгицидов на яблоки 68571. Микроопределение бора в апельсинах 25703Бх. Гистохимич. исследование витаминов в овощах и в организме животных 25894Бх. Локализация и динамика витамина B_1 в винограде в процессе созревания 26264Бх. Аскорбиновая и дегидроаскорбиновая к-ты в картофеле при хранении 26262Бх. ИК-спектры лактозы и сухого молока 25666Бх. Определение белков в молоке 25655Бх. Обнаружение гидрированных масел в молочном жире 68852. Р-витаминная активность чая 25914Бх.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 4)

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина*

69135. **Промышленность пластических масс во Франции.** Метта (L'industrie des matieres plastiques en France. Metta Nicolas), Schweiz. techn. Z., 1957, 54, № 43—44, 901—915 (франц.; рез. нем.)

Приведено развитие произ-ва пластич. масс (ПМ) с 1953 по 1958 гг., при этом отмечено, что произ-во ПМ увеличивается ежегодно на 20—25%; приведены также данные о произ-ве основных видов сырья для ПМ. Указано размещение пром-сти ПМ, важнейшие з-ды и фирмы, производящие ПМ животного и растительного происхождения, фенопласты, аминопласты, глифтали, полиэфирные, эпоксидные, кремнийорганич., виниловые и полиакриловые смолы, полистирол, полиэтилен, фторопласты и полиамиды. Даны краткие характеристики каждого вида ПМ и приведены данные, иллюстрирующие рост произ-ва и потребления ПМ во Франции за последние 10 лет. Хим. пром-сть Франции занимает 5-е место в мире, а по произ-ву ПМ Франция занимает 3-е место в Европе. Потребление ПМ на душу населения составляло во Франции в 1956 г. 3,6 *кг* по сравнению с 7,3 *кг* в Англии и 8,1 *кг* в Германии. С. Иофе

69136. **Современные тенденции в промышленности пластмасс.** Ярсли (Current trends in plastics. Jarsley V. E.), Rubber J., 1957, 133, № 21, 783—786 (англ.)

Отмечено, что в развитии произ-ва комбинированных слоистых материалов, древесно-стружечных плит из отходов деревообрабатывающих предприятий (выпуск таких плит в Англии в настоящее время исчисляется в 35 000 *т* в год), полиэфирных и эпоксидных стеклопластиков контактного прессования, сотовых конструкций и пенопластов, вспениваемых по месту, изотактич. полиолефинов открываются большие перспективы. Л. Песин

69137. **Непрерывные процессы в промышленности пластмасс.** Левин А. Н., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 5, 630—638

Обзор. Рассмотрены непрерывные процессы для произ-в пром-сти пластмасс (карбамидных, фенолальдегидных смол и полистирола), на агрегатах идеального смешения, а также непрерывное произ-во фенолальдегидных прессматериалов и поливинилхлоридного пластиката. Приведены ф-лы расчета агрегата идеального смешения и схемы эксперим. установок непрерывного действия. Библ. 25 назв. А. Вавилова

69138. **Пластмассы в ракетной технике.** Штрубелль (Plaste im Raketenbau. Strubell W.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 12, 449—450 (нем.)

Благодаря малой теплопроводности армированные стеклопластики выдерживают кратковременное действие высоких т-р, лежащих выше т-ры плавления металлов; вентили двигателей ракет (Р) выдерживали в течение 2 мин. т-ру $> 2500°$; стабилизаторы вспомогательных пусковых Р $\leqslant 1300°$ в течение 1 мин., а конуса баллистич. снарядов выдерживали т-ры в пределах 400° в течение 30 мин. Кремнийорганич. смолы выдерживают длительное воздействие до 600° и кратковременное до 2200°. Межконтинентальные Р, движущиеся со скоростью, превышающей в 10—20 раз скорость звука, и сгорающие, попадая при этих скоростях в плотные слои атмосферы, могут быть предохранены от сгорания путем нанесения покрытия из пластмасс, которые сгорают постепенно отдельными слоями. Пластмассы применяют и для изготовления управляющей и контрольной аппаратуры в Р, особенно в условиях агрессивного действия топлива и других хим. агентов. Приведен ряд патентов о составах топлива для двигателей Р с применением пластич. масс. С. Иофе

69139. **Пластмассы в современном производстве средних и больших емкостей.** Дёрпингхаус (Die Kunststoffe in der modernen Mittel- und Großbehältertechnik. Doerpinghaus Ernst H.), Erdöl und Kohle, 1957, 10, № 10, 687—691; Kunststoff-Rundschau, 1958, 5, № 2, 43—47 (нем.)

Обзор. Рассмотрены жесткие резервуары (Р) для жидкости из жесткого поливинилхлорида, полиэтилена; жесткие Р с пластмассовым покрытием (лаковым, пленками); жесткие Р с гибкими сосудами из пластмассы (широко распространенные в США), и эластичные емкости, а также их применение. Отмечено, что в США разработаны складывающиеся Р для нефти и воды емк. 57 $м^3$. Начало см. РЖХим, 1958, 65992. М. Пасманик

69140. **Применение синтетических полимеров в медицине. 2.** Акияма, Тантиро Гэка-но рёики, 1957, 5, № 3, 177—181 (японск.)

69141. **Облицовка на основе пластмасс. Часть 2. Формы и способы нанесения облицовки. Часть 3. Контроль и испытание облицовки.** Фабр (Les revêtements a base de matieres plastiques. 2-e partie. Formes et modes d'applications des revêtements. 3-e partie. Contrôle et essais des revêtements. Fabre G.), Usine nouvelle. Ed. mens., 1956, dec., 45, 47, 49, 51 (франц.)

Часть 1 см. РЖХим, 1957, 75593. В. Б.

69142. **Испытание химической стойкости пластмасс.** Хансман (Die chemische Beständigkeitsprüfung von Kunststoffen. Hansmann Jos.), Lab.-Praxis, 1957, 9, № 9, 104—105 (нем.)

По результатам испытания к группе совершенно водостойких материалов отнесены, в частности, полистирол (I), поливинилкарбазол, полиизобутилен, поливинилхлорид; к группе материалов со слабым водопоглощением — фенольные смолы и прессматериалы, целлулоид, триацетат целлюлозы, полиметилметакрилат; к группе щелочестойких — полиэтилен, полиуретан и I, жесткий поливинилхлоридный пластик, к группе кислотостойких пластиков — полиэтилен, I, жесткий поливинилхлоридный пластик и полиэфиры. См. также РЖХим, 1958, 52018, 62799. Л. Песин

69143. **Проницаемость газа и жидкости через пленки из пластмасс.** Саббьони (Permeabilità ai gas ed ai liquidi dei films in materia plastica. Sabbioni Franco), Poliplasti, 1957, 5, № 22, 4—7 (итал.)

Описаны методы и приборы для испытания проницаемости пленок из пластмасс. Приведены данные проницаемости CO_2, O_2, N_2, паров и жидкостей (H_2O, сп., этилацетата, толуола, *н*-гептана, ацетона, CCl_4) через пленки из полиэтилена высокого и низкого давления при 20 и 25°, а также зависимость коэф. проницаемости CO_2 от т-ры (0, 25 и 50°). Л. Песин

69144. **Получение привитых полимеров и образование поперечных связей у пластиков и каучуков.** Стерн (Grafting and cross linking of plastics and rubber. Stern H. J.), Rubber J., 1957, 132, № 1, 10—11 (англ.)

Кратко изложены доклады на конференции (РЖХим, 1957, 52663): получение привитых полимеров. Марк, Месробиан (Mark H., Mesrobian R. B.); Привитые полимеры, строение и свойства. Ландлер, Лебел (Land-

ler Y., Lebel P.); получение привитых полимеров и новые возможности образования поперечных связей в НК. Хаувинк (Houwink). С. Шишкин

69145. **Изделия из пластмасс. Биккель** (Die industrielle Formgebung von Kunststofferzeugnissen. Ein Wettbewerb der Firma Koppers. Bickel Edmund), Kunststoff-Rundschau, 1957, 4, № 11, 506—508 (нем.)

Описан ряд бытовых и хозяйственных изделий из полистирола и полиэтилена. Л. Песин

69146. **Производство полиэтилена высокой плотности на новом заводе в США.**— (Hercules Powder Co., Wilmington, Del., begins nation's first fullscale high density polyethylene production at new Hi-fax plant at Parlin, N. J.—), Plastics Ind., 1957, 15, № 9, 30—32 (англ.)

Описано произ-во полиэтилена марки «хай-факс» (I), полученного по методу Циглера, а также его свойства в сравнении со свойствами обычного полиэтилена (II). Отмечено, что плотность I 0,95, II 0,92, т-ра плавления I выше, чем у II, прочность на изгиб в 2 раза, прочность на растяжение в 2—3 раза выше, чем у II, ударная вязкость I сохраняется при —40°; абразивостойкость у I, нанесенного на бумагу, выше в 5—30 раз, чем у II. Улучшены химстойкость, паропроницаемость, I хорошо стерилизуется. I применяют для получения листов, нитей, пленок, труб, изоляции для электропроводов и кабелей, формованных изделий (контейнеры, хим., медицинская и бытовая посуда, игрушки и т. д.). Объем произ-ва 14 тыс. *т* в год. Л. Чернина

69147. **Макрокинетические стадии полимеризации хлористого винила в водных эмульсиях. Шевляков А. С.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 4, 354—535

Исследовали полимеризацию хлористого винила в водн. эмульсиях по рецептурам, принятым в пром-сти. Построены кривые: кинетики полимеризации (по кол-ву образовавшегося полимера), интегральная кривая тепловыделения, а также дифференциальная кривая интенсивности тепловыделения; проведено обсуждение полученных кривых. А. Вавилова

69148. **Поливинилхлорид. Влияние карбонатов кальция на свойства поливинилхлорида.**— Раба дайдзэсуто, Rubber Digest, 1957, 9, № 5, 65—75 (японск.)

Рассмотрено влияние $CaCO_3$ (арагонита, кальцита и др.) на вязкость, теплостойкость, светостойкость, способность пластифицироваться, механич. и электрич. свойства поливинилхлорида. В. Иоффе

69149. **О механо-химических превращениях поливинилхлорида при пластикации. Берлин А. А., Петров Г. С., Просвиркина В. Ф.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 4, 522—523

Исследовали механо-хим. превращения поливинилхлорида марки ПБ-4 при пластикации на вальцах (d = 150 *мм*, l = 41,3 *см*, фрикция = 1,4). Установлено, что повышение т-ры пластикации уменьшает степень деструкции (Д), но мало сказывается на скорости Д. Пластификатор (дибутилфталат) оказывает большее влияние на скорость Д, чем повышение т-ры, и наряду с этим гораздо меньше влияет на предельно достигаемую степень Д. А. Вавилова

69150. **Применение гибких пластиков для защиты от радиации. Моултроп** (Flexible plastics for control of radiation contamination. Moulthrop H. A.), S. P. E. Journal, 1957, 13, № 9, 21—23, 66 (англ.)

Для ремонта оборудования в радиоактивной зоне применяют защитные мешки из гибкого поливинилхлоридного пластиката. Мешок-туннель плотно одевается на отверстие в стенке ограждения. Рабочий, влезая в этот мешок, проникает в люк; таким образом мешок защищает одновременно и рабочего и окружающую среду от радиации. Защитные мешки имеют отростки в виде перчаток, окошки или шлем из прозрачного пластика, трубку, сообщающуюся с вентилятором. Л. Чернина

69151. **Поливинилхлорид для закрывания силосных ям. Бернбаум, Кларк** (P. v. c. sheet for silo covers. Birnbaum P. P., Clarke A. D.), Brit. Plast., 1957, 30, № 11, 472—473 (англ.)

69152. **Фторопласты и их применение в машиностроении. Женен** (Lea plastiques fluores et leurs applications dans les industries mécaniques. Genin G.), Rev. gén. méc., 1957, 41, № 99, 142—145; № 102, 307—309 (франц.)

Приведены: обзор промышленных методов получения политетрафторэтилена (I), политрифторхлорэтилена и эластомеров, содержащих фтор, а также физ.-мех. свойства I; данные о коэф. трения I при смазке кремнеорганич. жидкостью и фторированными маслами; композиции I с наполнителями MoS_2, TiO_2, слюдой, коксовой мукой, графитом и Cu-порошком; физ., хим., термич. и диэлектрич. свойства полихлортрифторэтилена. Л. Песин

69153. **К вопросу об интенсификации производственных процессов деполимеризации полиметилметакрилата. Даванков А. Б., Юн Де-хи,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 25, 54—57

Исследована возможность интенсификации процесса деполимеризации полиметилметакрилата (I). Найдено, что добавка 5% фенола к I значительно сокращает продолжительность деполимеризации, понижает начальную и конечную т-ры распада I и обеспечивает максим. выход мономера-сырца (98% от веса исходного в-ва) хорошего качества. Особенно хорошие результаты получены при введении в полимер фенола в р-ре мономера (1 : 2). После проверки результатов опыта в производственных условиях метод рекомендован для промышленного применения. А. Вавилова

69154. **Реологические исследования полиметилметакрилата с постоянной нагрузкой и повышающейся температурой. Фабр** (Étude rhéologique des matières plastiques. Essais à charge constante et température croissante sur polyméthylméthacrylate. Fabre G.), Cahier Groupe franç. études rhéol., 1955, 1, № 1, 25—28 (франц.)

Приведены термомеханич. кривые для непластифицированного полиметилметакрилата, подвергнутого различным видам обработки. Показано влияние величины нагрузки на положение точек перехода. Л. Песин

69155. **Эксплуатационные температурные характеристики формованных деталей из акрилата. Гуза, Робертсон** (Service temperature characteristics of molded acrylic parts. Gouza J. J., Robertson E. N.), S. P. E. Journal, 1956, 12, № 9, 19—24 (англ.)

69156. **Применение смол для изготовления металлографических образцов. Леони** (L'impiego delle resine per la preparazione dei campioni metallografici. Leoni M.), Materie plast., 1957, 23, № 11, 894—895 (итал.)

Методы запрессовки металлографич. образцов в прозрачные пластики, напр. на основе полиметилметакрилатов. Л. Песин

69157. **Влияние загрязнений на степень полимеризации винилацетата. Грегор, Сура** (Vplyv nečistôt na stupeň polymerizácie vinylacetátu. Gregor František, Sůra Helmut), Chem. průmysl, 1958, 8, № 2, 103—105 (словацк.; рез. русск., англ.)

Исследовали влияние некоторых загрязнений на степень полимеризации винилацетата. В качестве загрязняющих примесей испытывали в-ва, обычно встречающиеся в мономере: CH_3COOH, $(CH_3CO)_2O$, CH_3COH

и $CH_3CHCHCOH$. Установлено, что эти в-ва понижают степень полимеризации в следующей последовательности: $CH_3CHCHCOH > CH_3COH > (CH_3CO)_2O > CH_3COOH$. Начало см. РЖХим, 1958, 55724.

Из резюме автора

69158. **Применение и производные поливинилацетата. Часть I. Поливинилацетат. Шульц** (Applications and derivatives of polyvinyl acetate. Part I. Polyvinyl acetate. Schulz G.), Plastics and Paint, 1957, 2, № 1, 25—26, 29 (англ.)

Описан поливинилацетат (I) марки «мовилит», полученный полимеризацией в блоке, в р-рителях и в водн. эмульсиях, и его применение. Приведены таблицы свойств I с различной степенью полимеризации, состав и размеры частиц эмульсионного I различных марок, а также величины скорости испарения и т-ры вспышки для 32 органич. р-рителей. Л. Чернина

69159. **Новое в области полиэфиров. Джибелло** (Nouveautés dans le domaine des polyesters. Gibello H.), Offic. matières plast., 1957, 4, № 34, 92—95 (франц.)

Обзор методов синтеза терефталевой к-ты, методов получения полиэфиров, свойств и применения полиэфиров на основе терефталевой к-ты. Патентная библ. 182 назв. Л. Песин

69160. **Обзор некоторых методов отверждения полиэфирных смол. Цивинский** (A survey of some curing methods of polyester resins. Cywinski J. W.), Brit. Plast., 1957, 30, № 10, 449—454 (англ.)

Дан обзор методов отверждения полиэфирных смол, содержащих мономеры (стирол, метилметакрилат и др.), в присутствии различных катализаторов (К) и ускорителей (У). Приведены таблицы и кривые, показывающие зависимость времени желатинизации смолы и максим. т-ры экзотермич. р-ции от типа и кол-ва К и У при различных т-рах отверждения смолы, а также от кол-ва мономера, содержащегося в смоле. Для отверждения смолы при ~ 20° в присутствии К перекисей кетонов (перекиси метилэтилкетона или циклогексанона) в качестве У добавляют различные мыла, разлагающие перекиси при ~ 20°, напр. р-р нафтената Со в уайт-спирите, содержащего 10% Co. Л. Чернина

69161. **Пластмассы. Штампы из эпоксидных смол, изготовленные литьем на холоду. Русселль** (Les matières plastiques. Outils d'emboutissaqe en matiere plastique realisés par coulée a froid. Rousselle G.), Mach-outil franç., 1957, 22, № 118, 97, 99, 101 (франц.)

Обзор. Библ. 3 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 66035. Л. Песин

69162. **Усадка и расширение фенопластов. Татер** (Schwindung und Ausdehnung von Phenoplasten. Thater R.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 9, P13—P14 (нем.)

Усадка (У) и тепловое расширение часто ведут к появлению трещин в прессдеталях из фенопластов (Ф). В зависимости от типа прессматериала У Ф составляет 0,2—0,8%. При применении предварительного подогрева У уменьшается. При хранении или эксплуатации деталей из Ф может происходить дальнейшая У, которую обычно определяют на стандартных образцах 120 × 15 × 4 *мм* после обработки в течение 200 час. при 130° или 200° в зависимости от прессматериала и которая составляет 0,35—1,2%. При применении металлич. арматуры различие в коэф. теплового расширения металла и Ф может приводить к внутренним напряжениям и образованию трещин в деталях. Разобраны примеры из практики. В. Лапшин

69163. **Производство фенольных прессматериалов на экструзионной машине. Шнейдер, Брукс** (The manufacture of phenolic moulding materials by extrusion-compounding. Schneider E., Brooks D. H. M.), Brit. Plast., 1957, 30, № 11, 480—482 (англ.)

Рассмотрено произ-во фенольных прессматериалов экструзией в сравнении с методом вальцевания. Для экструзии прессматериалов используют смесительную машину экструзионного типа, отличающуюся наличием на стенках цилиндра зубьев, благодаря которым смесь компонентов, проходящая между ними и червяком, подвергается интенсивному перемешиванию. Приведены преимущества (автоматизация процесса, получение более однородного продукта, снижение расхода мощности, улучшение физ.-мех. свойств прессдеталей) этого метода по сравнению с методом вальцевания. В. Лапшин

69164. **Меламиновые смолы. Сикорский** (Melaminowe tworzywa powłokowa. Sikorski Ryszard Tadeusz), Wiadom. chem., 1956, 10, № 5, 235—272 (польск.)

Обзор. Рассмотрены основные методы синтеза меламина (I), механизм конденсации I с формальдегидом, применение меламиновых смол (МС) (конструкционные материалы, клея, аппретуры, иониты и др.), а также модифицированные МС и их применения для покрытий, свойства которых зависят от модифицирующего агента. Библ. 315 назв. S. Chudzyński

69165. **Применение полиамидов в качестве конструкционных материалов в машиностроении. Якоби** (Polyamide als Werkstoffe für Maschinenelemente. Jacobi H. R.), Ind.-Anz., 1956, 78, № 103-104, 1548—1550 (нем.)

69166. **Повышение водостойкости нитроцеллюлозного этрола. Беркович И. П., Мазур С. В.,** Хим. пром-сть, 1957, № 4, 18—21

В результате исследования влияния наполнителей на водостойкость этрола (Э) установлено, что кизельгур дает наибольшее водопоглощение Э (до 12% за 30 суток пребывания в воде); введение в этрольную композицию в таком же объеме каолина снижает водопоглощение на 15—30%, маршаллита — на 30—50%, талька — почти в 2 раза, сажи или графита — в 6—7 раз. Указано, что замена кизельгура сажей, кроме того, несколько увеличивает его механич. прочность и стабилизирует прочностные свойства Э при длительном пребывании изделий из него в воде или во влажной атмосфере (после 45 суток пребывания в воде поверхность штурвалов почти не изменялась, то же и со штурвалами, хранившимися в самых различных атмосферных условиях в течение 10 месяцев). А. Вавилова

69167. **Получение синтетических смол из лигнина действием ацетилена в присутствии щелочи. Никитин Н. И., Антоновский С. Д., Михайлова М. А.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 5, 750—763

Действием C_2H_2 на щел. лигнин, выделенный из черных щелоков сульфатно-целлюлозного произ-ва или остающийся в р-ре щелоков в среде 5%-ного NaOH при нагревании в автоклаве до 150—170°, получена синтетич. смола (~ 190% от веса исходного лигнина), т. пл. 60—90°, растворима в эфире и других органич. р-рителях, по удалении которых смола дает прозрачные в тонком слое коричневые пленки (достаточно прочные при прибавлении пластификаторов), хорошо прилипающие к поверхности стекла и металла, пригодные для покрытий по дереву. Показано, что повышенный расход C_2H_2 (в 3—4 раза больше теоретич.) объясняется затратой его на побочную р-цию уплотнения самого C_2H_2. А. Вавилова

69168. **Наполнители для литых эпоксидных смол. Делмонт** (Aggregate reinforcements for cast epoxies. Delmonte John), S. P. E. Journal, 1957, 13, № 8, 23—24 (англ.)

Большая клеящая способность эпоксидных смол

(ЭС) в сочетании с их малой усадкой позволяет армировать ЭС разнообразными грубыми наполнителями (Н), что дает возможность получать дешевые литейные формы для крупногабаритных изделий. В качестве Н для ЭС применяют: гальку и мелкие камни, подобно тем, которые применяют для бетона, карборунд или глинозем в виде зерен и гранул, крупные куски или грубые зерна кварца, пористую вулканич. породу Еросоге (I), стеклянные или фарфоровые шарики, кукурузные хлопья, крупные куски материалов органич. или неорганич. происхождения, не поглощающее клеящее в-во. Объемный вес композиции из I с ЭС меньше объемного веса композиции ЭС с песком на 63%, литой фенольной смолы — на 40% и литой ЭС — на 45%. Приведены прочностные характеристики композиций ЭС с I и основные преимущества композиций из ЭС с грубыми Н: снижение стоимости, уменьшение объемного веса почти вдвое по сравнению с литыми ЭС, удовлетворительная прочность на сжатие (~ 140 *кГ/см²*), смешивание без спец. машин (в обычной бетономешалке), быстрый отвод выделяющегося при экзотермич. р-ции тепла, постоянство размеров. Испытания в течение > 1 года в условиях эксплуатации показали возможность изготовления из указанных композиций крупногабаритных форм (до 5,6 *м³*).
С. Иофе

69169. **Пигменты в полимерных материалах.** **А м б р о з** (Pigments in polymer materials. A m b r o s e John F.), Brit. Plast., 1957, 30, № 10, 446-447 (англ.)

Пигменты (П) применяют для окраски композиций, повышения их тепло- и электропроводности, магнитной проницаемости, светопоглощаемости, для повышения механич. прочности, снижения стоимости и т. д. Введение 2% сажи в полиэтилен увеличивает срок службы кабельных оболочек в 20 раз. П повышают износостойкость поливинилхлоридной изоляции провода и обеспечивают идентификацию проводов по цвету. У термореактивных компаундов, применяемых для герметизации электронного и другого оборудования, П повышают теплопроводность и предотвращают растрескивание, вследствие уменьшения усадки при отверждении. Введением сажи в эластомеры можно уменьшать их электрич. сопротивление в очень широких пределах, добавка 5% тонкоизмельченной прокаленной глины, наоборот, повышает сопротивление в 5—10 раз. На основе композиций полиэтилена с окислами железа получают ленты для звукозаписи с оптимальной комбинацией магнитных и механич. характеристик. Некоторые П (напр., глина) обеспечивают тиксотропные свойства высокополимерных композиций, облегчающие переработку их шприцеванием.
С. Шишкин

69170. **Шприцевание-раздувание поливинилхлоридных пластиков.** **И р е** (Extrusion-soufflage du PVC. H u r e t R. G.), Ind. plast. mod., 1957, 9, № 5, 32, 37 (франц.)

Способ шприцевания-раздувания, применяемый для произ-ва полиэтиленовых пленок, начинают применять для изготовления пленок (в том числе и весьма тонких ~5 μ, что невозможно достигнуть методом каландрования) из жестких, полужестких и мягких поливинилхлоридных пластиков.
Л. Песин

69171. **Технические указания для литья полиамидов под давлением.** **О л е ф ф** (Technischer Wegweiser für den Polyamid-Spritzguß. O l e f f W e r n e r), Plastverarbeiter, 1957, 8, № 10, 367—370 (нем.)

При литье полиамидов (I) под давлением для улучшения выталкивания деталей из прессформы (II) желательно устранять вакуум, образующийся при сталкивании полых деталей, или применять давление воздуха. Наиболее важными условиями успешной переработки I являются тщательная сушка I, точный контроль т-ры по зонам (перегрев приводит к окрашиванию деталей в коричневый цвет); контроль времени давления (при увеличении улучшается переход тепла к I и устраняются пустоты в I в передней части цилиндра). Для устранения пригорания I вследствие сжатия воздуха, находящегося в П, следует предусматривать для выхода воздуха в П каналы глубиной 0,03—0,08 *мм* с последующим увеличением. При литье I необходимо применение запорных устройств для сопел; наиболее надежны в работе сопла с запорным игольчатым клапаном.
В. Лапшин

69172. **Замечания к процессу вытяжки термопластических материалов.** **Б р е н н е к к е** (Bemerkungen zum Ziehverfahren bei thermoplastischen Kunststoffen. B r e n n e c k e G.), Kunststoff-Rundschau, 1957, 4, № 11, 480—481 (нем.)

Рассмотрены особенности и преимущества процесса вытяжки с втягиванием. По этому способу прижим края заготовки происходит несколько позже, чем начинается растяжение пуансоном. Опыты показывают, что при таком методе улучшается равномерность толщины изделия при большой степени вытяжки. Для круглых деталей разница между диаметром до формования и после, отнесенная к диаметру после формования, является подходящей безразмерной величиной для характеристики втягивания и составляет обычно 7—10%.
В. Лапшин

69173. **Планирование, переработка и свойства армированных стеклопластиков. I.** **Б р а н д л ь** (Planung, Verarbeitung und Eigenschaften von glasfaserverstärkten Kunststoffen. I. B r a n d l K.), Kunststoffe Plastics, 1957, 4, № 2, 165—168 (нем.)

Дана характеристика ненасыщ. полиэфирных и эпоксидных смол, стекловолокнистых материалов, применяемых в произ-ве армированных стеклопластиков, а также катализаторов (К) и ускорителей. Выбор того или иного К или ускорителя определяется скоростью переработки или размерами изделия. По соображениям безопасности большинство К выпускают в виде паст или р-ров. В целях удешевления стеклопластиков в них вводят наполнители: силикаты, каолин, мел, тяжелый шпат, бентонит, аморфный кремнезем; металлич. порошки, древесную муку, пробковую крошку и др. Приведены составы (пленкообразующие, воски, масла и компоненты, вводимые непосредственно в пластмассу), облегчающие выемку изделий из формы и дающие хорошую поверхность.
С. Иофе

69174. **Автоматический процесс изготовления панелей из армированных пластмасс.**— (Automatic process for reinforced plastic panels.—), Metalwork. Product., 1956, 100, № 46, 2122 (англ.)

Для осуществления процесса в камере смешения готовят пульпу, состоящую из дисперсии в воде, связующего в-ва и стекловолокна, предварительно нарубленного на куски размером от 6,3 до 19 *мм*, в зависимости от желаемой структуры. Процесс предварительного формования проводят периодически в форме, содержащей точное кол-во пульпы при давл. 2,1—7 *кГ/см²*, при этом вода отжимается и получается влажная, крепкая и точно сформированная заготовка. Одна операция занимает > 1 мин. Затем заготовка подсушивается в печи и прессуется. Весь процесс автоматизирован.
Л. Михайловский

69175. **Испытание прочности на удар армированных стеклопластиков.** **Ш п е т** (Schlagversuche an glasfaserverstärkten Kunststoffen. S p ä t h W.), Gummi und Asbest, 1957, 10, № 3, 118, 120, 122 (нем); 141, 142, 146 (англ.); № 4, 204—208 (франц.)

Описаны опыты по определению прочности на удар образцов стеклопластиков размером 15 × 10 × 2,4 *мм*, у которых зажимали один конец, а другой конец подвергали удару. Получены средние значения: энергии

удара 21,6 $кГ/см \pm 14,4\%$; максим. нагрузки 59 $кг \pm \pm 10,6\%$; стрелы прогиба 7,4 $мм \pm 5,4\%$. На основе этих измерений установлено, что уд. ударная вязкость (определяемая по прочности на удар) не имеет для многих случаев ничего общего с действительной вязкостью материала. С. Иофе

69176. **Формующие мембраны из стеклопластиков.** Краус (Fibrous glass pressure membranes. Kraus Herbert S.), Reinforced Plast., 1957, **2**, № 3, 21—22 (англ.)

При формовании в вакуумном мешке мембраны из гладкого тонкого стеклопластика прокладываются между формуемым материалом и резиновым мешком и обеспечивают получение изделия с хорошей поверхностью как со стороны формы, так и со стороны мешка. Одна мембрана используется для получения 400—500 изделий. Л. Петрова

69177. **Полиэфирные смолы в производстве ракет.** Бёспфлуг (Les résines polyesters dans la construction des projectiles fusées. Boespflug G.), Matér. et techn. engins-fusées et aviat. T. 1. Paris, A. E. R. A., 1956, 407—410 (франц.)

В произ-ве ракет применяют стеклопластики на основе полиэфирных смол, растворенных в стироле или диаллилфталате (от 50 до 75%). В качестве наполнителя используют малощелочную стеклоткань «silionne», элементарные нити которой диам. в 5 μ обладают пределом прочности при растяжении в 250 $кГ/мм^2$ и модулем упругости ~ 7000 $кГ/мм^2$. Перспективными связующими для изготовления стеклопластиков, применяемых в ракетостроении, являются эпоксидные, фенольные и меламиновые смолы, способные к формованию при низком давлении, а также полиорганосилоксаны. Л. Песин

69178. **Радиолокационные рефлекторы из усиленных пластиков.** Мондано (Reinforced plastic reflectors. Mondano Ralph L.), S. P. E. Journal, 1957, **13**, № 10, 52—53 (англ.)

Описано изготовление рефлекторов для радиолокаторов из многослойного пластич. материала, в котором сотовая прослойка заключена между слоями эпоксидного стеклопластика. Рефлекторы имеют на поверхности алюминиевый экран. Жесткость конструкции достигается утолщением сотовой прослойки или усиливающими ребрами. Опыт эксплуатации рефлекторов в течение 3 лет показал, что их форма и механич. прочность сохраняются в требуемых пределах. Л. Петрова

69179. **Оценка труб из усиленных пластиков для подземных силовых кабелей.** Келлам (Evaluation of reinforced plastic pipe for underground power transmission. Kellam B.), Reinforced Plast., 1957, **2**, № 2, 16—22, 24, 11 (англ.)

Исследована возможность замены стальных труб для высоковольтных подземных кабелей трубами из пластмасс. Испытания пластмассовых труб на стойкость к сильным щелочам и к-там и к повышенным т-рам дали разбросанные результаты, от хороших до неприемлемых. Полиэфирные смолы оказались недостаточно стойкими к обычным грунтовым водам, некоторые эпоксидные пластики кажутся многообещающими. Для оценки пригодности труб предложен также метод определения модуля эластичности. Л. Петрова

69180. **Полиэфирные пластики, армированные растительными волокнами.** Ленцини (Plastici di poliestere rinforzato con materiali non vetrosi. Lenzini M.), Materie plast., 1957, **23**, № 9, 755—758 (итал.)

Приведены физ.-мех. свойства и данные о стоимости полиэфирных пластиков, армированных сизалем, хлопком и джутом сравнительно с соответствующими показателями стеклопластиков. Отмечено, что наиболее экономичным методом произ-ва изделий из таких пластиков является предварительная отливка заготовок из 1%-ной водн. дисперсии целлюлозных волокон с последующей пропиткой их полиэфирными смолами и отверждением под давл. ~ 7 $кГ/см^2$ при 105°. Л. Песин

69181. **Усиление эпоксидных смол металлической сеткой.** Делмонт (Metal wire mesh reinforcements for epoxies. Delmonte John), Reinforced Plast., 1957, **2**, № 4, 21—22 (англ.)

Рассмотрено применение металлич. сетки в качестве усиливающего наполнителя для эпоксидных смол, значительно увеличивающего прочность на изгиб и модуль упругости при обычных и повышенных т-рах, дающего высокое сопротивление «крипу» и лучшее рассеивание тепла. Напр., прочность на изгиб чистой отвержденной смолы при 24° ≈ 1000 $кГ/см^2$, при 150° она очень низка. При усилении шестью слоями стеклоткани прочность на изгиб будет соответственно равна 2240 $кГ/см^2$ и 280 $кГ/см^2$, а при введении еще пяти слоев алюминиевой сетки 2000 $кГ/см^2$ и 700 $кГ/см^2$. Л. Петрова

69182. **Многослойные конструкции из пластмасс.** Миллер, Уэйт (Plastics Sandwich construction. Miller G. D., Waite H. J.), S. P. E. Journal, 1957, **13**, № 10, 27—29, 81 (англ.)

Обзор. Описаны свойства и рассмотрены примеры применения «сэндвич-конструкций» из пластмасс в строительстве, авиа- и судостроении, для вагонов и прицепов-рефрижераторов и др. Л. Петрова

69183. **Химия и технология полиуретановых пенопластов.** Парл (Urethane foams... a review of their chemistry and technology. Parle William C.), Chem. in Canada, 1957, **9**, № 10, 35—39 (англ.)

Обзор. Рассмотрены история развития полиуретановых смол; р-ции получения полиуретановых пенопластов (П); свойства и применение жестких (конструкции в самолетостроении, изоляции для рефрижераторов, плавучие средства и др.) и эластичных (сидения в самолетах и других видах транспорта, упаковка электро- и радиооборудования, а также сбрасываемых с самолетов грузов, подкладка для верхней одежды и др.) П. В 1957 г. в США предполагалось получить 14—16 тыс. $т$ эластичных (в 1956 г. 3,8—4,5 тыс. $т$) и 7—9 тыс. $т$ (в 1955 г. 0,7—2,3 тыс. $т$) жестких П. Л. Чернина

69184. **Исследование теплофизических свойств порополистирола.** Левин Г., Вольмир В., Холодильн. техника, 1958, № 1, 47—52 (рез. англ.)

По методам регулярного теплового режима определены тепловые характеристики (коэф. тепло- и температуропроводности и уд. весовая теплоемкость) образцов порополистирола (двухфазная дисперсная система с закрытыми порами размером до $\sim 0{,}05$ $мм$) марки ПС-1 об. в. 60—500 $кг/м^3$. Обсуждены полученные результаты. А. Вавилова

69185. **Пенопласты с открытыми порами для акустических целей в строительном деле.** Паффрат (Offenzellige Schaumstoffe für akustische Zwecke im Bauwesen. Paffrath H. W.), Kunststoffe, 1957, **47**, № 11, 638—640 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассмотрен механизм процесса поглощения звука мягкими эластичными пенопластами (ПП) с открытыми порами. Вследствие мягкости и эластичности ПП пригодны для облицовки (путем приклеивания) сложных контуров изделий любой формы, напр. машин. Ценными свойствами ПП являются также их бензо- и маслостойкость и высокая вибростойкость. Изделия из ПП могут быть изготовлены любого цвета или подвергнуты последующей окраске. Для звукоизоляции применяют и твердые ПП, хотя по акустическим свойствам они и уступают эластичным. Твердые ПП могут служить также конструкционными и теплоизоляционными материалами. Описано улучшение звукопогло-

щаемости строительных конструкций покрытием ПП слоем бумаги, в которой после приклеивания ее к ПП сделаны небольшие нерегулярно расположенные отверстия. Рассмотрены способы уменьшения различных видов шумов в зданиях (шум шагов и т. д.).

С. Шишкин

69186. **Ионообменные смолы. Оливейра-Медич** (Resinas trocadoras de eletron. Oliveira Meditsch Jorge de), Engenharia e quím., 1957, 9, № 5, 6—8 (порт.)

Обзор. Рассмотрены свойства винилгидрохиноновых, модифицированных резорцинформальдегидных смол и др. Библ. 17 назв.

Л. Песин

69187. **Адгезия и клеи. Пилпел** (Adhesion and adhesives. Pilpel N.), Chem. and Process Engng, 1957, 38, № 10, 410—413 (англ.)

Рассмотрены работы по теории адгезии, определению сил адгезии между различными в-вами, свойствам животных и синтетич. клеев и зависимости прочности склеивания от толщины клеющего слоя. Приведены значения сил адгезии между различными несмешивающимися жидкостями, между некоторыми жидкостями и кристаллич. в-вами. Графически изображена область значений т-ры и давления, при которых возможна холодная сварка металлов (алюминия и какого-нибудь мягкого сплава).

Л. Чернина

69188. **Применение клеящих веществ для склеивания металлов в промышленности Германии. Маттинг, Рубо** (Use of adhesives for metal joining in Germany. Matting A., Rubo E.), Metal. Progr., 1957, 71, № 1, 95—98 (англ.)

Обзорная статья.

И. Ерусалимчик

69189. **Ускорение процесса склеивания древесины синтетическими пленочными клеями. Качан В. Ф.,** Научн. тр. Львовск. лесотехн. ин-та, 1957, 3, 93—106

Исследован ускоренный процесс склеивания (С) древесины пленочными синтетич. клеями. Для прогрева клеевого шва применяли переменный ток напряжением 220 *в*. В качестве проводников использовали мягкую стальную проволоку диам. 0,3 *мм*, которую укладывали параллельно по длине брусков на определенных расстояниях. В результате исследования установлены: цикл С мочевино-меламиновой (ММ) и бакелитовой (Б) пленками (П) можно сократить до 0,5 часа вместо 2—3 суток при обычном С жидкими синтетич. клеями, т. е. примерно в 100—150 раз, что создает возможность конвейеризации произ-ва клееных конструкций; ММП требует меньше тепла на отвердевание, чем БП; режимы С (расстояние между проволочками, уд. давление, выдержка под давлением, сила тока, выдержка до обработки).

А. Вавилова

69190. **О применении полиэтилена с высокой плотностью в кабельной промышленности. Грант** (Some considerations on the use of high density polythene in the cable industry. Grant D.), Wire and Wire Prod., 1957, 32, № 5, 529—533, 575—579 (англ.)

Рассмотрены свойства обычного полиэтилена (I) сорт «А» с уд. в. 0,915—0,925 и I «В», «С» и «Д» с уд. весом соответственно 0,94, 0,95 и 0,96, а также зависимость механич. свойств I от его плотности и влияние на различные типы I действия кислорода воздуха при повышенных т-рах и УФ-лучей. Описано применение I повышенной плотности в кабельной технике, в том числе для кабелей (К) связи, в виде ячеистого материала в телефонных К, для изоляции спец. К, для кабельных оболочек, для ВЧ-кабелей, для низковольтных и высоковольтных силовых К и т. д. Отмечено применение для силовых К облученного I высокой плотности.

С. Шишкин

69191. **Остаточная деформация изоляционного покрытия из поливинилхлорида. II. Зависимость между остаточной деформацией и усадкой. Сиина** (Shiina N.), Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind. Japan, 1957, 30, № 4, 267—272, 324 (японск.; рез. англ.)

Зависимость между остаточной деформацией и усадкой исследовали на основании данных, полученных при изучении зависимости между остаточной деформацией электроизоляционного покрытия и пределом прочности при растяжении, удлинением и модулем эластичности при 100% удлинении поливинилхлоридного пластиката. Установлено, что усадка пластиката находится в прямой зависимости от остаточной деформации, причем коэф., характеризующий зависимость между этими величинами, составляет 0,91—0,95. Часть I см. РЖХим, 1958, 66047.

В. Иоффе

69192. **Диэлектрический пробой политетрафторэтилена. Инда.** (Iida Shozo) Нагоя когё гидзюцу сикэнсё хококу, Repts Govt Industr. Res. Inst., Nagoya, 1957, 6, № 4, 166—191, A-22 (японск.; рез. англ.)

Электрическая прочность (ЭП) политетрафторэтилена зависит от трещин, пузырей и загрязнений, которые, в свою очередь, зависят от условий изготовления материала. Эксперим. исследования зависимости ЭП от условий изготовления показали, что: 1) Для получения максим. ЭП т-ра спекания должна быть в пределах 360—370°. 2) При давлении предварительного формования в пределах от 100 до 200 *кГ/см²* ЭП повышалась с увеличением давления и времени спекания, однако, при 300—400 *кГ/см²* наблюдали обратное явление. При более низком давлении пузыри в испытываемых образцах с увеличением давления и времени спекания уменьшались, но в пределах более высоких давлений образовывались трещины в результате применения давления, превышающего усилие на сдвиг материала, и эти трещины увеличивались в направлении приложения давления с увеличением времени спекания. 3) Хотя кристалличность политетрафторэтилена изменяется с изменением скорости охлаждения, его ЭП почти не зависит от кристалличности.

Из резюме автора

69193. **О применении алкидных смол в качестве электроизоляционного материала. Паркман** (The case for alkyds as electrical insulation. Parkman N.), Brit. Plast., 1957, 30, № 11, 483—485 (англ.)

Показаны преимущества и недостатки алкидных смол (АС). Отмечено, что ценным свойством АС является то, что на них не образуется проводящих углеродных мостиков под действием электрич. дуги. Из всех термореактивных смол АС наиболее стойки к действию высоких напряжений, обладают лучшей короностойкостью. Зависимость между частотой и применяемым напряжением, при котором происходит пробой для АС, более благоприятна, чем для фенольных смол. Одним из факторов, препятствующих более широкому применению АС в электротехнике, является их высокая стоимость.

С. Шишкин

69194. **Вставные втулки как элемент конструкции для разборных соединений из пластмасс. Пёйкерт** (Die Einsatzbüchse, ein Konstruktionselement für lösbare Kunststoffverbindungen. Peukert H.), Ind.-Anz., 1957, 79, № 96, 1497—1498; № 97, 1509—1510 (нем.)

Рассмотрено применение вставных втулок (В) в деталях из пластич. материалов для получения разборных винтовых соединений. Конструкцией В предусматривается внутренняя и наружная резьба, первые витки которой сглажены на конус, и нижний конец В имеет два шлица, расположенные накрест. При ввертывании такой В в отверстие нарезается резьба и обеспечивается прочное сцепление. Приведены результаты исследований прочности таких соединений для

твердого поливинилхлорида в зависимости от размеров В и прочности на срез пластич. материала. В. Л.

69195. **Толкатель для литьевых прессформ, способный возвращаться в начальное положение при открытой прессформе.** **Шпис** (In Formöffnungsstellung zurückgezogene Ausstoßer bei Spritzgußwerkzeugen. Spies Heinrich), Plastverarbeiter, 1957, **8**, № 11, 414—416 (нем.)

Описаны две конструкции спец. устройства для выталкивания изделия из литьевой прессформы. Особенностью конструкции является то, что толкатель непосредственно после открытия прессформы и выталкивания изделия возвращается в начальное положение. Подобную конструкцию можно применять при вставлении металлич. арматуры в форму, при изготовлении деталей с резьбой и т. п. В. Лапшин

69196. **Вспомогательное оборудование на предприятиях по переработке синтетических смол и пластмасс в изделия методом непрерывного выдавливания.** **Кавамура**, Раба дайдзесуто, Rubber Digest, 1957, 9, № 8, 80—85 (японск.)

Описано принципиальное устройство и применение вакуум-сушилок, ротационных сушилок, приспособления для предварительного подогрева термопластич. материала в хоппере, а также контрольно-измерительных приборов для определения т-ры шнека в литьевой машине. В. Иоффе

69197. **Улучшение качества изделий из пластмасс при высокочастотном подогреве.** **Ниффенеггер** (Bessere Kunststoffe durch HF-Vorwärmung. Nyffenegger Edm.), Schweiz. techn. Z., 1957, **54**, № 43—44, 928—932 (нем.; рез. франц.)

Рассмотрена теория ВЧ-подогрева (П) прессматериалов (ПМ) и расход мощности для нагревания, в зависимости от напряжения, частоты, расстояния между плитами, диэлектрич. постоянной и диэлектрич. потерь. Отмечено, что на практике применяют напряжение до 2 *кв/см*, так как при слишком высоком напряжении происходит электропробой нагреваемого материала; частоту более 50 *Мгц* не применяют ввиду менее равномерного нагрева. Эффективность ВЧ-П в значительной степени зависит от диэлектрич. постоянной и диэлектрич. потерь ПМ, которые изменяются с т-рой и при наличии влаги и наполнителей в ПМ. Применение ВЧ-П обеспечивает равномерный подогрев ПМ, улучшает качество изделий и сокращает время прессования. Кратко разобраны некоторые особенности устройства современных генераторов на 0,5 и 1,0 *квт*. В. Лапшин

69198 П. **Высокомолекулярный полиметилен и способ его получения.** **Остхофф, Кантор** (High molecular weight solid polymethylene and method for preparing the same. Osthoff Robert C., Kantor Simon W.) [General Electric Co.]. Пат. США 2749318, 5.06.56

При действии газообразного BF_3 или его эфирата на р-р диазометана (I) в эфире (конц-ия 1—20%) происходит выделение N_2 и образование высокомолекулярного полиметилена с почти колич. выходом, имеющего высокую прочность и большое удлинение при разрыве. В качестве р-рителя применяют диэтиловый, диметиловый, метилпропиловый и другие простые эфиры, которые также используют для получения эфиратов. Р-ция распада I протекает бурно и экзотермично; скорость распада регулируют кол-вом катализатора. Распад проводят при т-ре от —15 до 5°, добавляя по каплям 0,01—0,1 вес.% эфирата BF_3 к р-ру I. Газообразный BF_3 вводят в р-р в течение короткого промежутка времени; в этом случае, предположительно, распад I также происходит под влиянием образующегося эфирата. Получаемый полиметилен имеет мол. в. 500 000—3 300 000, который зависит от т-ры распада, кол-ва и природы катализатора. Напр., к р-ру 10 вес. ч. I в 354 вес. ч. диэтилового эфира добавляют 0,1 вес. ч. свежеперегнанного диэтилового эфирата BF_3 при т-ре $\sim$ 0°. Происходит экзотермич. р-ция распада I с выделением N_2 и образованием 5,7 вес. ч. белого, твердого полиметилена, который после переосаждения метанолом из горячего ксилольного р-ра и высушивания содержит 0,1% N. Полиметилен растворим в кипящем бензоле, толуоле и ксилоле, приобретает текучесть при 185—205°, имеет мол. в. $\sim$ 3 300 000 (измеренный в ксилольном р-ре при 132°), d_4^{27} 0,938 и d_4^{125} 0,91. Пленка, полученная при 230° и давл. 700 *кГ/см²*, имеет прочность на разрыв 400 *кГ/см²* и относительное удлинение $\sim$ 500%; диэлектрич. постоянная 2,38, tgδ при 60 *гц* 0,0008, при 1000 *гц* 0,0001. В. Сергеев

69199 П. **Очистка металлических поверхностей от полиэтилена.** **Кассис, Грин** (Removing polyethylene from metal surfaces. Cassis Frank, Greene Charles R.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2744841, 8.05.56

Полиэтилен удаляют с поверхности металлич. изделий, обрабатывая загрязненную поверхность пентаэритритом при т-ре выше т-ры размягчения полиэтилена и ниже т-ры кипения пентаэритрита (напр., при 120—216°). Можно также применять смеси пентаэритрита с другими р-рителями, напр. диоктилфталатом. Л. Чернина

69200 П. **Дисперсионная полимеризация тетрафторэтилена.** **Кролл** (Dispersion polymerization process for tetrafluoroethylene. Kroll Adam Edgar) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2750350, 12.06.56

Тетрафторэтилен полимеризуют в водн. дисперсии в присутствии диспергаторов, инициаторов и порошкообразного Fe при 50—95° и давл. 5—40 *атм*; получают конц. дисперсии с содержанием 35—50% полимера. В качестве диспергаторов, имеющих растворимость в воде $\geqslant$ 0,1% при 100°, применяют (в кол-ве 0,01—10,0 вес.% от воды) соли щел. металлов, аммониевые или замещ. аммониевые соли соединений типа $R(CF_2)_nCOOH$, где R—H или F и *n* — число от 6 до 20 (лучше R—F и $n = 6—12$), или смеси диспергаторов. В качестве инициаторов применяют водорастворимые перекиси насыщ. дикарбоновых к-т в кол-ве 0,05—0,5 вес.% от воды. Порошкообразное Fe, свободное от каких-либо окислов, является добавкой, увеличивающей скорость полимеризации, и применяется в кол-ве 0,5—10 ч. на 10^6 ч. воды. При увеличении содержания Fe > 10 ч. на 10^6 ч. воды расход инициатора и скорость полимеризации сильно возрастают, что приводит к трудно регулируемому процессу и к увеличению коагуляции полимера. Полимеризацию проводят при pH 2—5, во избежание осаждения $Fe(OH)_3$. Для уменьшения коагуляции полимера полимеризацию можно проводить в присутствии 0,1—12% (от веса воды) жидких в условиях полимеризации углеводородов, содержащих > 12 атомов C. Аналогично можно получать сополимеры тетрафторэтилена с 25% и большим кол-вом другого олефинового мономера, а также теломеры тетрафторэтилена (при проведении полимеризации в присутствии спиртов или хлороформа, обрывающих цепь). Кол-во воды обычно составляет 1,5—5 ч. на 1 ч. мономера. Напр., в отвакуумированный автоклав емк. 570 *л* помещают 4,86 ч. парафина (т. пл. 55—60°), смешанного в расплаве с 44,6 ч. воды, 0,44 ч. $F(CF_2)_7COONH_4$, 0,1 ч. $(HOOCCH_2CH_2CO)_2O_2$, и смесь растворяют в 50 ч. воды, предварительно добавляя в автоклав 2 ч. железа на 10^6 ч. воды, и подают тетрафторэтилен при перемешивании и охлаждении водой до давл. 27 *атм*. Затем автоклав нагревают до 90° и выдерживают при 27 *атм* и 85—90°, сохраняя давление

подкачиванием тетрафторэтилена. Через 94 мин. получают колл. дисперсию полимера. Выход 42 вес.% сухого полимера от общего веса реакционной смеси.

В. Сергеев

69201 П. **Простые виниловые эфиры и их полимеры.** Кил, Мейхью (Vinyl ether and polymer thereof. Keel Donald K., Mayhew Charles H.) [International Telephone and Telegraph Corp.]. Пат. США 2784175, 5.03.57

1-фтор-2,2-дихлорвинилметиловый эфир (I) получают при взаимодействии расплавленной щелочи (смесь KOH и NaOH в вес. соотношении 1 : 1) с 1,1-дифтор-2,2-дихлорэтилметиловым эфиром (II) при 217—262°. I полимеризуют в жидкой фазе в присутствии BF_3 в среде р-рителя (пропана) при т-ре от —60° до —42°. Напр., 150 *г* смеси KOH и NaOH (1 : 1) расплавляют в токе N_2 и вводят при 217—262° по каплям 38 *г* II (полученного из дифтордихлорэтилена и CH_3OH в присутствии Na, т. кип. 51°/100 *мм*, $n^{25}D$ 1,3839). К концу введения (через 2 часа) в приемнике собирают 22,6 *г* органич. в-ва, 2—3 *мл* воды и 4,6 *г* летучих продуктов. После нескольких ректификаций органич. фазы получают I с т. кип. 54—54,5°/150 *мм*, 101—102,5°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4260. I легко разлагается во влажном воздухе с образованием фосгена. Для стабилизации в I вводят 1% хинолина или хранят при охлаждении твердой CO_2. 6,5 *г* I растворяют в 15 *мл* пропана газообразным BF_3 при —60° и смешивают оба р-ра. В результате р-ции т-ра повышается до —42° и после испарения пропана остается белый каучукоподобный полимер.

А. Казакова

69202 П. **Суспензионная полимеризация винилхлорида.** Хирата, Тоёсима, Исоя (Hirota Minoru, Toyoshima Kiyoshi, Isoya Joma) [Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6142, 31.08.55

Добавление насыщ. жирной моно- или поликарбоновой к-ты с 8—18 атомами C при суспензионной полимеризации винилхлорида (I) обеспечивает однородность полимерных частиц. Напр., 100 ч. I, 1 ч. перекиси бензоила, 0,3 ч. стеариновой к-ты и 600 ч. 1%-ного водн. р-ра желатины смешивают и выдерживают 20 час. в автоклаве при 50°. Продукт выделяют из жидкой фазы и сушат. Получают полимер в виде мелких (10—100 меш) частиц белого цвета.

Э. Тукачинская

69203 П. **Эмульсионная полимеризация винилхлорида.** Ноёри, Такэути, Китакава (Noyori Kinzo, Takeuchi Junzaburo, Kitagawa Kan) [Канэгафути кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6491, 13.09.55

При эмульсионной полимеризации винилхлорида (I) или смеси I с другими мономерами к обычному эмульгатору прибавляют (0,25—1% от мономера) сложные эфиры общей ф-лы $RR'C(OH)(CH_2)_nCR''R'''(OX)$, где R, R′, R″ и R‴ — алкилы, X — высший ацил и $n = 0—4$, напр., моноэфиры пальмитиновой, стеариновой, лауриновой или миристиновой к-т с этиленгликолем, 1,2-пропиленгликолем, 1,3-бутандиолом или 2,7-октандиолом. Полученные полимеры состоят из сферич. частиц диам. 4000—7000 A и удобны для получения пластизолей. Напр., 100 ч. воды, 0,3 ч. додецилсульфата Na, 0,6 ч. моностеарата этиленгликоля, 50 ч. I и 0,04 ч. $K_2S_2O_8$ нагревают при 45° в течение 30 час. в атмосфере N_2. Полученный полимер состоит из сферич. частиц диам. 3000—8000 A.

Э. Тукачинская

69204 П. **Водные дисперсии полимеров винилиденхлорида, содержащие перекись водорода в качестве антикоррозийной добавки.** Брант (Aqueous dispersion of vinylidene chloride polymers containing hydrogen peroxide as a corrosion inhibitor. Brant Gilbert W.), [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2744080, 1.05.56

Для предотвращения коррозии при контакте с водн. дисперсией полимеров и сополимеров винилиденхлорида в дисперсию добавляют перекись водорода в кол-ве 0,1—1% от общего веса дисперсии. Такая добавка оказывается особенно эффективной для хромированных деталей. Напр., смесь (в ч.) 193 винилиденхлорида, 107 акрилонитрила, 700 воды, 15 продукта конденсации Na-соли β-нафталинсульфокислоты с формальдегидом, 3 $(NH_4)_2S_2O_8$ и 1,5 $NaHSO_3$ полимеризуют при 33—34° при перемешивании. Затем к дисперсии добавляют 17 ч. 30%-ной H_2O_2 в 8 ч. воды (0,5% H_2O_2 от общего веса дисперсии) и при 100° в смесь погружают хромированные пластинки. Никакой коррозии пластинок не происходит. В аналогичных условиях пластинки без H_2O_2 сильно корродируют.

В. Сергеев

69205 П. **Получение полиаллилалкиловых эфиров.** Исида (Ishida Eikichi) [Исида Эйкити, Нагасима Гиндзо]. Японск. пат. 6493, 13.09.55

580 *г* полиаллилового спирта (средняя степень полимеризации 10), 1500 *г* C_6H_6 и 600 *г* NaOH осторожно кипятят, прибавляют 955 *г* хлоруксусной к-ты, кипятят 2—3 часа, охлаждают и фильтруют. От фильтрата отгоняют р-ритель, прибавляют при нагревании 225 *г* C_4H_9OH и 8 *г* *n*-толуолсульфоновой к-ты (I), затем добавляют при нагревании 410 *г* аллилового спирта и еще 20 *г* I. Продукт р-ции охлаждают, обесцвечивают активным углем и отгоняют р-ритель; получают 1450 *г* полиаллилалкилового эфира. Патентуются также сложные эфиры, получаемые из глицерина и пентаэритрита.

Э. Тукачинская

69206 П. **Ускорение полимеризации акриловых эфиров в присутствии тиофенола, перекисей ацилов и третичных аминов.** Процман (Acceleration of polymerization of acrylate esters with a thiophenol, a diacyl peroxide, and a tertiary amine. Protzman Thomas F.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2744886, 8.05.56

Для ускорения процесса полимеризации алкильных эфиров акриловой и метакриловой к-т к мономеру прибавляют катализатор — органич. перекись в кол-ве 0,002—2%, активатор — третичный амин в кол-ве 0,001—2% и промотор — тиофенол в кол-ве 0,002—0,09% и полимеризуют при т-ре от —20 до 100°. В качестве третичных аминов применяют такие, которые содержат алкильные группы, имеющие ⩽ 4 атомов C, бензильную группу и по крайней мере один ароматич. радикал, связанный с атомом N. Напр., метилметакрилат полимеризуют при 0—50° в присутствии 0,1—1% перекиси бензоила, 0,01—1% диметиланилина и 0,01—0,08% тиофенола.

Л. Чернина

69207 П. **Сополимеры ди-2-пропенилитаконата, 2-пропениловых спиртов и стирола.** Тони (Interpolymers of di-2-proponyl itaconates, 2-propenyl alcohols and styrene. Tawney Pliny O.) [Dominion Rubber Co. Ltd.]. Канадск. пат. 512028, 19.04.55

Патентуется растворимый в ацетоне ненасыщ. сополимер в-ва с ф-лой n-$XC_6H_4CH = CH_2$, напр. стирола, где X — H, CH_3 или Cl, и сложного диэфира итаконовой к-ты и аллилового или металлилового спирта.

М. Щекина

69208 П. **Способ получения препарата для кондиционирования почвы сополимеризацией винилацетата с полуэфиром малеиновой кислоты.** Хедрик, Маури (Sätt att framställa jordbehandlingsmedel genom sampolymerisation av partiell maleinsyraester med vinylacetat. Hedrick R. M., Mowry D. T.) [Monsanto Chemical Co.]. Шведск. пат. 154820, 12.06.56

1 моль малеинового ангидрида этерифицируют 0,2—0,6 молями алифатич. спирта, алкил которого содержит ⩽ 3 атомов C. Полученный эфир сополимеризуют с 2 молями винилацетата и переводят продукт в Са-

соль, смешивая 1 моль порошкообразного сополимера с 0,1—0,5 молями порошкообразных $CaCO_3$, CaO или $Ca(OH)_2$. Препарат добавляют к почве в кол-ве 0,01—0,1%. При этом кол-во агрегатов в почве размером > 0,25 *мм* становится 33,5—92,5%. К. Герцфельд

69209 П. Получение синтетической смолы. Исида (Ishida Eikichi). Японск. пат. 6492, 13.09.55

В сополимерах малеинового ангидрида и винильных соединений одну из двух COOH-групп этерифицируют аллиловым спиртом и затем конденсируют с мочевиной, тиомочевиной или меламином в присутствии формамида; получают синтетич. смолу. Э. Тукачинская

69210 П. Способ получения водостойких материалов методом эмульсионной полимеризации сложных виниловых эфиров. Хекмайер, Бергмейстер (Verfahren zur Herstellung wasserfester Erzeugnisse mittels Emulsionspolymerisation organischer Vinylester. Heckmaier Josef, Bergmeister Eduard) [Wacker — Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 961398, 4.04.57

Доп. к пат. ФРГ 936063 (РЖХим, 1957, 21015). Описанный в основном патенте способ полимеризации сложных виниловых эфиров применяют для получения сополимеров сложных виниловых эфиров с другими мономерами (напр., винилхлоридом или октилакрилатом). А. Казакова

69211 П. Мономерные эфиры α-цианакриловой кислоты и их получение. Джойнер (Monomeric esters of α-cyanoacrylic acid and their preparation. Joyner Frederick B.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2784215, 5.03.57

Для изготовления клеев, имеющих хорошую адгезию к металлам и устойчивых к старению, применяют эфиры α-цианакриловой к-ты, полимеризующиеся непосредственно в клеевом шве и образующие прочное соединение склеиваемых деталей. Указанные эфиры имеют ф-лу $CH_2{=}C(CN)COORXR'$, где R' — алкил, содержащий 1—8 атомов, C, R — алифатич. 2-валентный углеводородный радикал, который также может содержать 1—8 атомов C и X — атом O или S. В частности, для склеивания применяют β-метоксиэтиловый, β-этоксиэтиловый, β-метоксипропиловый, δ-метоксибутиловый или β-тиометоксиизопропиловый эфир α-цианакриловой к-ты. Для стабилизации мономерных эфиров при хранении в них вводят 0,001—0,003 вес.% SO_2. Напр., смесь (в ч.) 572 β-метоксиэтилцианацетата, 120 параформальдегида, 4 метилата Na и 400 метанола кипятят 2 часа, охлаждают, прибавляют к пастообразной массе 62 ч. трикрезилфосфата, отгоняют метанол, вводят 350 ч. бензола и отгоняют сначала азеотроп бензола, метанола и воды и затем чистый бензол (под конец под вакуумом). К полученному продукту добавляют 25 ч. P_2O_5 и 21 ч. гидрохинона и деполимеризуют при 160—220° и остаточном давл. 3—4 *мм* рт. ст. в токе SO_2, пропуская пары мономера через колонку с медными стружками; для очистки мономер повторно перегоняют в вакууме в токе SO_2 в присутствии 1,3 ч. гидрохинона и 6,2 ч. P_2O_5. Выход β-метоксиэтил-α-цианакрилата с т. кип. 84—87°/2 *мм* составляет 68%. β-Этоксиэтил-α-цианакрилат получают по подобной методике из 628 ч. β-этоксицианацетата, 325 ч. 37%-ного формальдегида в присутствии 1 ч. пиперидина. Выход 55,5%. Аналогично получены β-тиометоксиэтил-α-цианакрилат (из 636 ч. β-тиометоксиэтилцианацетата, 120 ч. параформальдегида и 1 ч. пиперидина, т. кип. 79—84°/0,1 *мм*, выход 28%) и β-метоксиизопропил-α-цианакрилат (т. кип. 86—89°/2 *мм*, выход 58%). Патентуются также клеи, полученные по описанному способу. А. Казакова

69212 П. Способ улучшения свойств сополимеров акрилонитрила. Тесмар (Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften von Acrylnitrilmischpolymerisaten. Tessmar Klaus) [Röhm & Haas G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 963476, 9.05.57

Способ состоит в том, что к полимеризующейся смеси мономеров добавляют тетрафункциональные мономеры, напр., дивинилбензол, виниловые или аллиловые эфиры акриловых к-т, акриловые эфиры гликолей или соли полимеризующихся к-т и поливалентных металлов. В получаемые сополимеры можно вводить пластификаторы, красители, смолы и волокнистые наполнители. Напр., смесь метилметакрилата и акрилонитрила (3 : 7), содержащую 0,5% малеинового ангидрида, полимеризуют в присутствии 0,1% перекиси бензоила в течение 3 дней при 50°. По прошествии примерно половины времени, требуемого для полной полимеризации, в смесь вводят 0,1% диметакрилата гликоля; появившееся в начале процесса помутнение к концу полимеризации исчезает практически полностью. Получают прозрачный полимер с теплостойкостью 94° (по Вика) вместо 88° и с повышенной механич. прочностью. А. Жданов

69213 П. Растворы сополимеров винилиденцианида в нитроалканах. Гилберт, Миллер (Solutions of vinylidene cyanide interpolymers in nitroalkanes. Gilbert Harry, Miller Floyd F.) [The B. F. Goodrich. Co.]. Пат. США 2745814, 15.05.56

Нитроалканы ф-лы RNO_2 (R — алкил с 1—4 атомами C) применяют для растворения сополимеров, содержащих 45—55 мол.% связанного винилиденцианида (I). Сополимеры получают совместной полимеризацией I с мономерами ф-лы $CH_2{=}C(R')R''$, где R' — H, галоген или алкил; R'' — галоген, алкил, арил или группа OCOR''', COOR''', COOH или OCOX (R''' — алкил, X — арил). Используют также тройные сополимеры I с винилацетатом и метилметакрилатом и сополимеры I с непредельными эфирами галогенсодержащих неорганич. к-т. Получают бесцветные, устойчивые, вязкие р-ры с конц-ией 5—30 (или 40) вес.%, особенно пригодные для получения пленки и волокна. Наиболее удобны р-ры в нитрометане (т. кип. 101°). Для более быстрого перехода полимера в р-р т-ру при растворении поднимают до 40—80°. В. Сергеев

69214 П. Поливинилсульфамиды и способ их получения. Парк (Polyvinyl sulfonamides and process for preparing the same. Park Harold F.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2750358, 12.06.56

Поливинилсульфонат NH_4 (I), полученный при взаимодействии суспензированного поливинилхлорида в кипящем спирте с $(NH_4)_2SO_3$, дегидратируют при помощи P_2O_5 при т-ре от −40 до 40° в присутствии 0,0001—0,01% серы или фенолов (фенола, гидрохинона и т. п.), препятствующих осмолению. Обрабатывая поливинилсульфонат K или Na, $POCl_3$ при 0—100°, выделяют поливинилхлорсульфонаты и при действии на них замещ. аминов получают соответствующие N-замещ. поливинилсульфамиды. Напр., смешивают 100 ч. порошкообразного поливинилхлорида с мол. в. 60 000, 4000 ч. этанола и 500 ч. дистил. воды, нагревают до кипения и добавляют р-р 160 ч. $(NH_4)_2SO_3$ в 500 ч. дистил. воды в течение > 2 час. Через 72 часа смесь охлаждают и фильтруют. При упаривании фильтрата и охлаждении происходит выпадение осадка **I**, представляющего белый порошок, растворимый в воде и не растворимый в спирте, бензоле и эфире, 100 ч. I смешивают с 0,0001 ч. серы, охлаждают смесь до −20° твердой CO_2, добавляют 100 ч. порошкообразного P_2O_5 и перемешивают в течение 12 час. при −20°. Затем поднимают т-ру до ~ 20° и медленно добавляют лед, чтобы превратить P_2O_5 в фосфорную к-ту. Поливинилсульфамид слабо растворим в ледяной воде, поэтому его вместе с примесью серы отфильтровывают. Про-

дукт растворим в горячей воде, диметилформамиде и не растворим в обычных р-рителях. В. Сергеев

69215 П. **Получение сополимеров. Хицуки, Абэ, Мияири** (Hitsuki Monji, Abe Koichi, Miyairi Makio) [Кабусики кайся хитати сэйсакусё]. Японск. пат. 6494, 13.09.55

Продукт р-ции смоляной к-ты, неполного сложного эфира многоатомного спирта и алифатич. ненасыщ. двуосновной к-ты сополимеризуют с продуктом р-ции масла, содержащего OH-группы, ненасыщ. двуосновной к-ты и винилового соединения. Э. Тукачинская

69216 П. **Оптически активные гомополимеры из α-оксикарбоновых кислот. Солзберг** (Optically active homopolymers containing but one antipodal species of an alpha-monohydroxy monocarboxylic acid. Salzberg Paul L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2758987, 14.08.56

Циклический димер одного из стереоизомеров α-оксипропионовой к-ты с т. пл. 94° и [α] ⩾ 260° нагревают в расплавленном состоянии при 120—220° в течение ⩾ 15 час. в присутствии окиси поливалентного металла (PbO), являющейся катализатором. Получаемый полимер обладает оптич. активностью, имеет приведенную вязкость ⩾ 0,4 при 25° в бензоле и может быть вытянут при ~ 20° до удлинения ⩾ 200%. Напр., 208 ч. 45%-ного водн. р-ра *l*-молочной к-ты обезвоживают и дегидратируют в течение 2 час. при 70—80°/25 *мм*. Остаток нагревают до 230—250° (в кубе) при атмосферном давлении, снижают давление до 26 *мм* рт. ст. и собирают при 110—120° фракцию, которая представляет собой линейный *l*-лактил-*l*-лактат с малой вращательной способностью. Перегоняя далее, собирают фракцию с т. кип. 136—137°, затвердевающую при охлаждении; выход 32%. Для очистки продукт перекристаллизовывают из смеси эфира с этилацетатом (90 : 10). Чистый *l*-лактид имеет т. пл. 95—96° (мезолактид т. пл. 125—126°) и [α] —280°. Смесь 3 ч. *l*-лактида и 0,01 ч. свинцового глета полимеризуют в запаянной ампуле при 140—150° в течение 42 час. Получают прозрачную смолу с т. размягч. 165—170°, из которой можно изготовить пленку с высоким удлинением и оптич. активностью. Полимеризация лактида при более высокой т-ре (~ 190°) дает полимер с лучшей прозрачностью. А. Жданов

69217 П. **Полиэфиры из терефталевой кислоты, этиленгликоля и полиэтиленгликолей. Снайдер** (Polyester from terephthalic acid, ethylene glycol and polyethylene glycol. Snyder Mark D.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2744087, 1.05.56

При поликонденсации диметилтерефталата или *бис*-β-оксиэтилтерефталата со смесью этиленгликоля и полиэтиленгликоля ф-лы $HO(CH_2)_2(OCH_2CH_2)_nO(CH_2)_2OH$ (*n* — число от 1 до 135) получают полиэфиры, значительно лучше окрашивающиеся красителями по сравнению с полиэтилентерефталатом и, в основном, сохраняющие физ. свойства последнего. Кол-во полиэтиленгликоля составляет ⩽ 10% от веса кислотных составляющих. Полиэфиры указанного состава имеют т. размягч. > 200°. Напр., смесь (в *г*) 1910 диметилтерефталата, 2010 этиленгликоля, 0,2 PbO и 66,8 полиэтиленгликоля с мол. в. 1540 нагревают при 190° в течение 1—5 час. до выделения теоретич. кол-ва метанола. Затем смесь выдерживают при давл. 0,05—1 *мм* рт. ст. и 260° в течение длительного времени, пропуская для перемешивания очищенный от кислорода N_2. Получают полиэфир с характеристич. вязкостью 0,50 и т. размягч. 251°. В. Сергеев

69218 П. **Полифенилольные производные олефиновых альдегидов. Фарнем** (Dérivés polyphénylololiques des aldéhydes oléfiniques. Farnham Alford Gailey) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Франц. пат. 1108809, 18.01.56

Олефиновые альдегиды общей ф-лы $C_nH_{2n-1}CHO$ ($n = 2$—6) конденсируют с монофенолами, содержащими ⩾ 1 реакционной точки в ядре. Продукты р-ции содержат $2x + 1$ оксифенильных групп, связанных между собой альдегидными остатками ф-лы — $C_nH_{2n}CH <$ (*x* — число альдегидных остатков); $x = 1$, когда монофенол содержит 1 реакционную точку, и $x = 1$, 2 или 3, когда монофенол содержит ⩾ 2 реакционных точек. В случае фенолов с 1 реакционной точкой (напр., 2,6-ксиленола) р-цию проводят между 1 молем альдегида и 3 молями фенола; в случае фенолов, содержащих ⩾ 2 реакционных центров (напр., C_6H_5OH), в р-цию необходимо вводить на 1 моль альдегида ⩾ 10 молей фенола для обеспечения повышенных выходов соединений с 3 оксифенильными группами. В этих случаях р-цию осуществляют простым смешением реагентов в присутствии кислого катализатора (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, $CH_3C_6H_4SO_3H$ или других ароматич. сульфокислот и кислых солей типа $AlCl_3$ и $KHSO_4$) и, при необходимости, при умеренной т-ре (30—60°) или при т-ре кипения смеси. Так, к 30 молям C_6H_5OH, содержащим 1,8 *мл* 37%-ной HCl, добавляют при 40—45° по каплям в течение 1 часа 3 моля акролеина (р-ция протекает экзотермично и требует охлаждения). По завершении экзотермич. р-ции смесь нагревают 1 час при 100° и отгоняют избыток C_6H_5OH при 10—12 *мм* и 200° в кубе. Красноватый жидкий при 100° остаток затвердевает в плавкую хрупкую при ~ 20° смолу; выход 90% в пересчете на продукт с мол. в. 320 ф-лы $HOC_6H_4CH_2CH_2CH(C_6H_4OH)_2$. Продукт р-ции растворим в ацетоне и C_2H_5OH и лишь немного растворим в C_6H_6. Получаемые этим способом полифенолы легко образуют полиглицидные эфиры или эпоксипроизводные при обработке эпихлоргидрином или другими хлоргидринами в присутствии NaOH. Получаемые из полифенолов эпоксидные смолы представляют собой стойкие до ~ 150° термопластики, переходящие в термореактивные смолы при продолжительном нагревании, быстрее в присутствии основных или кислых катализаторов (NaOH, аминов, H_2SO_4) или при взаимодействии с полифункциональными соединениями, содержащими подвижные атомы H, напр. с многоатомными спиртами (глицерином, этиленгликолем), политиоламми, поликарбоновыми к-тами и их ангидридами (фталевой, адипиновой к-тами, фталевым или малеиновым ангидридом). Эти термореактивные смолы более теплостойки, чем термореактивные эпоксидные смолы из одно- и многоядерных полифенолов — резорцина, гидрохинона, диоксидифенилметанов и диоксидифенилмоно- и диалкилметанов. Я. Кантор

69219 П. **Фенольные смолы и их получение. Уэббер** (Phenolic resin products and their production. Webber Charles S.) [Norton Co.]. Пат. США 2736718, 28.02.56

Способ получения быстроотверждающихся фенольных смол для клеев состоит в том, что 1 моль одноатомного фенола нагревают при 70—100° в водн. среде с 1,5—2,8 моля альдегида в присутствии 1—4 вес.% (от фенола) щел. катализатора (NaOH) до образования плавкой термореактивной смолы, от которой затем отгоняют летучие под вакуумом; получают водн. р-р, содержащий 60—90% твердой смолы, который смешивают с 2—8 (или 0,1—8) вес.% фенолята Na, K, Li, Ca, Ba или Sr. Напр., смесь 768 ч. 37,5%-ного формалина, 376 ч. фенола и 7,5 ч. 50%-ного водн. NaOH нагревают в течение 1—1,5 часа до 85° и выдерживают при этой т-ре (~ 5 час.) до тех пор, пока взятая проба не будет расслаиваться при охлаждении до 30°. Смесь затем обезвоживают под вакуумом до содержания сухой смолы 70—74% и добавляют 4—6% фенолята Na. Полученная смола может быть использована

для произ-ва прессматериалов, клеев и покрытий; она применима также в качестве связующих для абразивов. С. Басс

69220 П. Способ получения измельченных продуктов конденсации циклогексанона и формальдегида. Мессеркнехт, Цервек (Verfahren zur Herstellung von grießartig gekörnten Cyclohexanon-Formaldehyd-Kondensationsprodukten. Messerknecht Karl, Zerrweck Willy) [VEB Leuna-Werke «Walter Ulbricht»]. Пат. ГДР 12433, 6.12.56

Способ получения измельченных продуктов конденсации циклогексанона или его гомологов с альдегидами (формальдегидом, ацетальдегидом) в присутствии щелочи отличается тем, что в реакционную смесь добавляют 0,01—0,05% загустителей (гликолевых эфиров целлюлозы) или 0,05—0,1% поверхностно-активных диспергаторов (алкил- или алкиларилсульфонатов). Напр., в смесь (в вес. ч.) 100 воды, 750 формальдегида (в виде 30%-ного водн. р-ра), 415 циклогексанона и 1 гликолята целлюлозы добавляют 30 вес. ч. 50%-ного р-ра NaOH. После нагревания в течение 1—2 час. при 90° смесь охлаждают, промывают и сушат. Выход продукта конденсации с т-рой желатинизации 90° составляет 500 вес. ч. Б. Киселев

69221 П. Продукты конденсации мочевиноальдегидных смол и амидов и способ их получения. Эйкок (Condensation products of urea-formaldehyde resin and an amide and methods for producing them. Aycock Benjamin F.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2765287, 2.10.56

Р-ции мочевины с формальдегидом в молярных соотношениях 1 : 3 — 1 : 2 в течение ~ 1 часа при 30—80° и pH 8—10 получают полимеры, которые далее обрабатывают метиловым или этиловым спиртом при pH 3—4,5 и т-ре 69—90°. Полученный 75—90%-ный водно-спиртовый р-р метилированных или этилированных полиметилолмочевин конденсируют с 30—65 вес.% амида жирной, N-замещ. алициклич. к-ты с 12—30 атомами С, обычно при т-ре плавления амида (85—90°) в течение 20—30 мин. при pH 3,5—4 и нейтрализуют. Полученные полимеры применяют в виде эмульсий или 5—15%-ных р-ров в спиртах или ароматич. углеводородах в качестве вспомогательных в-в в текстильной пром-сти. Для получения водн. 2,5—10%-ных эмульсий полимеров используют эмульгаторы, напр. продукты конденсации окиси этилена с жирными спиртами с содержанием 20—40 звеньев окиси этилена в молекуле. Полимеры можно также смешивать с конденсатами формальдегида с меламином или 1,3-*бис*-(оксиметил)-2-имидазолидоном, взятыми в кол-ве 5—15%. В эмульсии можно добавлять катализаторы, напр. аммонийные соли, 62 вес. ч. метилированной полиметилолмочевины, представляющей бесцветную жидкость с уд. в. 1,2, содержащую 82% полимера, обрабатывают 40 вес. ч. смеси амидов жирных к-т, имеющих 16—18 атомов С, содержащей 70% амида стеариновой к-ты, нагревают до т-ры плавления амида (~90°), перемешивают, добавляют H_3PO_4 до pH < 3,9, перемешивают в течение 25 мин. при 86—90°, вводят 58%-ный NaOH до pH 7,4, смешивают с 2% парафина и 10% диспергатора, нагревают еще при 95—98° в течение 30 мин., добавляют воду, чтобы конц-ия амида в конденсате была 25% и охлаждают до 80°. В. Сергеев

69222 П. Добавки при получении пенополиуретанов. Кёниг (Zusatz bei der Herstellung von Schaumstoffen aus Polyestern und Diisocyanaten. König Walter) [Rudolph Koepp & Co., Chemische Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1010731, 21.11.57

Отходы пенополиуретанов растворяют при нагревании в подходящем р-рителе с т. кип. > 180° (глицерин, формамид, смесь формамида и анилина), после полного растворения отходов отгоняют под вакуумом р-ритель и оставшуюся вязкую массу добавляют в кол-ве 10—25% к свежему полиэфиру перед обработкой его диизоцианатом. А. Казакова

69223 П. Получение маслянистого органосилоксана. Хисава, Нотимото (Hizawa Kaku, Nojimoto Eiji) [Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4700, 18.06.56

Смесь 20 *г* циклич. полиметилфенилсилоксана, 1,6 *г* гексаметилдисилоксана, 25 *мл* толуола и 13 *мл* спирта обрабатывают 1 *г* Na и оставляют на 16 час. Полученный продукт промывают водой и нагревают 30 мин. при 200°, получают маслянистый полисилоксан с вязкостью 60 *сст* при 30°. Э. Тукачинская

69224 П. Способ изготовления гелей из октаметилциклотетрасилоксана. Кантор (Process for making octamethylcyclotetrasiloxane gels. Kantor Simon W.) [General Electric Co.]. Пат. США 2785147, 12.03.57

Октаметилциклотетрасилоксан нагревают с 0,2—20 вес.% перекиси ацила (напр., с перекисью бензоила или *трет*-бутилпербензоатом); при этом часть октаметилциклотетрасилоксана превращается в 1,2-*бис*-гептаметилциклотетрасилоксанилэтан. Продукты разложения перекиси удаляют обработкой адсорбентом и подвергают реакционную смесь действию катализаторов (0,004—0,2% гидроокиси тетраметиламмония, бензилтриметиламмония или 0,001—0,5% гидроокиси тетра-*н*-бутилфосфония) под влиянием которых происходит размыкание силоксановых циклов и образуется эластичный сшитый полимер. Напр., 500 *г* октаметилциклотетрасилоксана нагревают до 120°, вводят 5 *г* перекиси бензоила в течение 3 мин., перемешивают 1 час при 120° и фильтруют. Содержание 1,2-*бис*-гептаметилциклотетрасилоксанилэтана в полученном продукте составляет 0,5%. Для очистки продукт пропускают через колонку, наполненную активированным углем, силикагелем, фуллеровой землей или Al_2O_3, и полимеризуют, нагревая в ампуле 50 *мл* продукта с 0,01 *г* гидроокиси тетраметиламмония в течение 15 мин. при 110°. По завершении полимеризации нагревают еще 1 час при 150° для разложения катализатора. Получают эластичный гель, жесткость которого возрастает с увеличением кол-ва введенной в р-цию перекиси. А. Казакова

69225 П. Производные ацеталей в качестве пластификаторов для полимеров. Фишер, Бартлетт (Acetal compounds as plasticizers for polymers. Fischer Wilbur F., Bartlett Jeffrey H.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2782177, 19.02.57

Композиция содержит эластичный полимер (НК, СК, сополимеры диолефинов, поливинилхлорид или его смеси с каучуками) и пластификатор — смесь изомерных ацеталей, полученных при взаимодействии альдегидов ф-лы RCH(R‴)CH(R″)CH(R′)CHO со спиртами, содержащими 6—16 атомов С. Спирты получают гидрированием продуктов оксосинтеза, образующихся при т-ре 120—210° и давл. 150—400 *атм* из олефинов, содержащих 5—15 атомов С. Альдегиды, содержащие 8 атомов С, получают оксосинтезом из C_7-олефинов при 120—210° и 150—400 *атм*. В ф-ле R — H, CH_3 или C_2H_5; R′, R″ и R‴ — H, CH_3, C_2H_5 или $(CH_3)_2CH$; три последних радикала суммарно содержат ≤ 4 атомов С. Рекомендуемые для применения ацетали имеют следующие свойства (приведены: число атомов С в ацетале, уд. вес, т. кип./*мм*, вязкость в *сст* при 100° и при —40°, т-ра застывания и т-ра вспышки): C_{20}, 0,8458, 160—177°/15, 1,6, 481, < —60°, не указана; C_{24}, не указан, 140—160°/0,25, 2,29, 1502, < —60°, 166°; C_{40}, 0,8443, 180—220°/3, 4,03,

27074, —56,5°, 169°. Для пластификации применяют 30—60 ч. ацеталей на 100 ч. пластификатора.
А. Казакова

69226 П. **Пластификация смол. Мураи** (Murai Koichi) [Нихон юси кабусики кайся]. Японск. пат. 4043, 14.06.55

1,3-бутандиол или его сложный алкильный эфир (алкил с 6—10 атомами С) применяют в качестве пластификаторов для синтетич. и природных смол.
Э. Тукачинская

69227 П. **Способ получения пластификаторов для поливинилхлорида. Бродерсен, Видорн** (Verfahren zur Herstellung von Weichmachern für Polyvinylchlorid. Brodersen Karl, Wiedorn Werner). Пат. ГДР 12052, 23.08.56

Способ отличается тем, что органич. сульфохлориды, содержащие парафины, хлорируют и реакционную смесь обрабатывают фенолами при непрерывном отделении нехлорированных парафинов. Напр., 150 ч. парафинсульфохлорида с числом омыления 248 хлорируют в течение 4—6 час. при 55—65° под действием УФ-лучей до увеличения веса на 40—60%; при этом в молекулу входит 4—6 атомов Cl и число омыления снижается до 200. Получают 200 ч. продукта хлорирования. 12 ч. фенола смешивают с 20,4 ч. 24,5%-ного р-ра NaOH, в смесь вводят 56 ч. хлорированного сульфохлорида, выдерживают 1 час при 55—60° и промывают бензином. Пластификатор имеет d^{20} 1,118, n^{20} 1,500, вязкость 188 *спуаз* при 20°, число омыления 180; выход 65 ч.
Б. Киселев

69228 П. **Термопластичные полимеры, пластифицированные эфирами замещенных 1,5-пентандиолов. Смит** (Thermoplastic polymer compositions plasticized with certain esters of substituted 1,5-pentanediols. Smith Curtis W.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2744877, 8.05.56

В качестве пластификаторов для винильных полимеров применяют эфиры замещ. 1,5-пентандиолов ф-лы $HOCH_2C(R^1)(R^2)CH_2CH(R^1)CH_2OH$, где R^1 — алкил с 1—8 атомами С, R^2 — группа типа $-CH_2OR$, $-CH_2OXOH$, $-CH_2OXOR$ или $-CH_2OXOCOR$ (R — углеводородный радикал с 1—18 атомами С и X — 2-валентный углеводородный радикал с 1—7 атомами С). Кислотным компонентом для получения эфира может быть монокарбоновая к-та, содержащая до 18 атомов С (капроновая, акриловая или бензойная), дикарбоновая к-та с 2—16 атомами С или кислый эфир дикарбоновой к-ты с 2—16 атомами С и одноатомного спирта с 1—8 атомами С (аллилмалеинат). На 100 ч. полимера берут 20—100 ч. пластификатора.
Л. Чернина

69229 П. **Винильные смолы. Ватанабэ** (Watanabe Hiromichi) [Курэха кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7238, 10.10.55

В винильные смолы вводят в качестве пластификатора *бис*-хлорфенилметан (I). Напр., 10 ч. I и 3 ч. стеарата Pb смешивают со 100 ч. белого порошкообразного сополимера винил- и винилиденхлорида (15 : 85). Полученные смолы имеют более низкую стоимость и лучшие свойства, чем смолы, пластифицированные диоктилфталатом.
Э. Тукачинская

69230 П. **Пластификаторы для поливинилиденхлоридных смол. Мицуо** (Mitsuo Asahina) [Курэха кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7444, 15.10.55

В качестве пластификаторов применяют диалкильные эфиры диметилксилилентликолей, содержащие в алкильной группе 1—4 атома С.
Э. Тукачинская

69231 П. **Политрифторхлорэтилен, стабилизированный нитритами. Уолтер, Янг** (Heat — stabilized polychlorotrifluoroethylene utilizing metal nitrites. Walter Andrew T., Young Donald M.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2784170, 5.03.57

Для стабилизации против деструктирующего действия т-ры в политрифторхлорэтилен вводят 0,01—2,5 ч. (на 100 ч. полимера) нитритов щел. или щел.-зем. металлов, напр. $NaNO_2$ или KNO_2.
А. Казакова

69232 П. **Винилгалогенидные смолы, стабилизированные основными солями свинца и дикарбоновых кислот. Хендрикс, Кебрич** (Vinyl halide resin stabilized with basic lead dicarboxylates. Hendricks John G., Kebrich Leonard M.) [National Lead Co.]. Пат. США 2744881, 8.05.56

Различные винилгалогенидные смолы и их сополимеры стабилизируют для улучшения тепло- и светостойкости основными солями Pb и алифатич. двуосновных к-т с 2—12 атомами С (щавелевой, фумаровой, малеиновой, малоновой, янтарной, себациновой и др.). Кол-во стабилизатора (напр., двуосновного адипиновокислого Pb) составляет 0,25—10% от веса смолы.
Л. Чернина

69233 П. **Кадмиевые соли неполных алкильных эфиров винилфосфиновой кислоты в качестве стабилизаторов для галогенсодержащих смол. Чадуик** (Cadmium alkyl vinyl phosphonate stabilized halogen-containing resincompositions. Chadwick David H.) [Monsanto Chemical Co]. Пат. США 2784171, 5.03.57

В качестве цветостабилизаторов для галогенсодержащих смол применяют Cd-соли винилфосфиновых к-т ф-лы $[CH_2{=}CHP(OR)({=}O)O]_2Cd$, где R — алкил, содержащий 1—6 атомов С, напр., C_2H_5. Наиболее целесообразно применять эти стабилизаторы в сочетании с фосфатными пластификаторами, напр. с алкилдиарилфосфатами, алкильная группа которых содержит 6—14 атомов С, а в качестве арильного радикала находятся фенил или крезил.
А. Казакова

69234 П. **Сополимеры акрилонитрила, стабилизированные солями акриловой кислоты. Слоком, Уэсп** (Acrylonitrile copolymers stabilized with acrylic acid salts. Slocombe Robert J., Wesp George L.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2784172, 5.03.57

Сополимер, содержащий 20—100% связанного акрилонитрила и до 80% другого сополимеризованного мономера, стабилизируют введением 0,01—10% (или 0,01—3%) акрилата Mg, Ca, Sr или Al. Стабилизированные полимеры имеют более высокую светостойкость.
А. Казакова

69235 П. **Растворитель для поливинилхлорида. Муроп, Фукусима** (Muroi Tadashi, Fukushima Osamu) [Когё гидзюцуинтё]. Японск. пат. 6487, 13.09.55

Насыщенный р-р сероокиси углерода (I) в кетоне хорошо растворяет полимеры и сополимеры винилхлорида. Р-р I в окиси мезитила или в диацетоновом спирте растворяет поливинилхлорид при ~ 20°. I почти не испаряется из р-ров даже при 80°.
Э. Тукачинская

69236 П. **Способ дестатизации пластмасс. Колер** (Process for making destaticized plastic. Coler Myron A.). Пат. США 2758984, 14.08.56

Прессматериал содержит смесь измельченной (⩽ 100 меш) термопластичной смолы и 3—60 об.% тонкодисперсного (⩾ 200 меш) полимера, необратимо выделяющего воду при нагревании материала до т-ры формования. Этот полимер не растворяется в термопластичной смоле и не реагирует с ней в условиях переработки. Выделяющаяся при конденсации полимера вода сорбируется на поверхности частиц и образует проводящие мостики, снимающие статич. заряды. Напр., прессматериал содержит полистирол или полиметилметакрилат и мочевиноальдегидную или фенол-

формальдегидную смолу; последняя может быть предварительно частично отверждена. А. Казакова

69237 П. Способ формования пустотелых изделий из полиэтилена. Хейслер, Хейслер, Старр (Method of forming hollow articles from polyethylene. Heisler Jerome S., Heisler Albert, Starr Anthony J.) Пат. США 2736925, 6.03.56

См. франц. пат. 1107518, РЖХим, 1958, 12994.

69238 П. Стекловолокнистый материал и способ его получения. Ричардсон (Glass fiber product and process. Richardson Henry M.) [Atlas Powder Co.]. Пат. США 2748028, 29.05.56

Сухой гибкий мат, состоящий из неориентированных волокон и сухой твердой плавкой, способной полимеризоваться смолы, получают напылением на стеклянные волокна смеси твердой полиэфирной смолы с т. пл. $\geqslant 80°$ и небольшого кол-ва катализатора. Полиэфирная смола является продуктом этерификации дикарбоновой к-ты олефинового ряда стехиометрич. кол-вом многоатомного спирта ф-лы $H(OR)_mOC_6H_4AC_6H_4O(RO)_nH$, где R — алкилен, содержащий 2—3 атома С, А — 2-алкилиден, содержащий 3—4 атома С, m и n — числа, каждое $\geqslant 1$, сумма $m+n \leqslant 3$ и ароматич. ядра замещены в пара-положении. Для этерификации можно также применять смеси, содержащие $>$ 50 мол.% двуатомного спирта указанной ф-лы, 0—50% этиленгликоля, диэтиленгликоля или пропиленгликоля и 0—10 мол.% многоатомного спирта, содержащего 3—6 атомов С и $\geqslant 3$ ОН-групп. В мате содержится 35—65% стекловолокна и 65—35% сухой смолы, содержащей 0—20 вес.% нелетучего в-ва (напр., диаллилового эфира двуосновной органич. к-ты), образующего поперечные связи. Мат, содержащий смесь незаполимеризованной смолы и катализатора, выдерживают в течение определенного времени при т-ре, превышающей т-ру плавления полиэфирной смолы и меньшей, чем т-ра полимеризации; при этом происходит сплавление частиц смолы и получается твердый гибкий стеклопластик; при дальнейшем нагревании происходит сополимеризация и образуется твердый прочный материал. С. Иофе

69239 П. Способ производства эластичного стекловолокнистого амортизатора. Шварц, Буш, Фрейтик (Process for manufacturing compressible glass fiber shock absorption material. Schwartz Ralph E., Bush Joachim G., Freitick Leonard J.) [Vibradamp Corp.]. Пат. США 2766163, 9.10.56

Стекловолокнистый материал состоит из отдельных волокон, покрытых связующим, напр. фенолформальдегидной смолой. Этот материал прессуют при нагревании до требуемой степени плотности, в результате чего получают изделия, которые могут применяться в виде упругих амортизирующих прокладок. С. Иофе

69240 П. Способ изготовления легких изделий из термопластичных материалов. Мёбиус (Verfahren zur Herstellung von spezifisch leichten Erzeugnissen aus Thermoplasten. Möbius Ernst). Пат. ГДР 12396, 26.11.56

Способ отличается тем, что термопластичные материалы смешивают одновременно с растворимыми в воде в-вами (Na_2SO_4) в форме гранул и с газообразователями. Введенные в-ва удаляют после формования и вспенивания изделия вымыванием водой. Напр., 5—15% поливинилхлорида, 15—5% пластификатора, 70—90% глауберовой соли и 4% мочевины перемешивают в смесителе, смесь загружают в открытую форму и нагревают до 180°. В форме материал желатинирует, и мочевина разлагается с выделением NH_3. Изделие затем погружают в воду, которая растворяет соль. Получается эластичный губчатый материал. Б. Киселев

69241 П. Способ изготовления микропористого материала. Лидс (Process for making micro-reticulated material. Leeds Harry R.) [The Perma-Stamp Products Corp.]. Пат. США 2777824, 15.01.57

Смесь термопластичной смолы (поливинилхлорида, поливинилацетата, полиэтилена или поливинилбутираля), пластификатора и не растворяющей смолу жидкости (напр., моноарицинолеата глицерина, ксилола или этилгександиола) прессуют или перерабатывают подобно пластизолям при нагревании под давлением, достаточным для удержания в жидкой фазе нерастворяющей жидкости. Последняя может обладать достаточной летучестью; при необходимости ее удаляют из материала испарением после формования. В жидкость вводят краситель (метилвиолет), который равномерно пропитывает материал. Этим способом изготовляют валики для офсетной печати, штемпельные подушки и т. п. изделия. А. Казакова

69242 П. Способ получения азотсодержащих смол. Вольф, Моргнер (Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Kunstharzen. Wolf Friedrich, Morgner Manfred) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 12316, 6.11.56

Способ состоит в том, что алифатич., ароматич. или гетероциклич. амины конденсируют с альдегидом (формальдегидом) или полифункциональными сшивающими соединениями (эпихлоргидрином) в присутствии α-ненасыщ. карбоновых к-т (акриловой к-ты) или α-ненасыщ. нитрилов (акрилонитрила). При введении неполного кол-ва сшивающих в-в при предварительной конденсации получается гель, который при введении остального кол-ва сшивающего агента превращается в твердую нерастворимую смолу. Полимеры на основе α-ненасыщ. нитрилов могут быть омылены по нитрильным группам с помощью щелочей или к-т при нагревании до превращения их в СООН-группы. Напр., 60 вес. ч. полиэтиленимина растворяют в 110 вес. ч. воды и 6 вес. ч. 35%-ной HCl. В р-р добавляют при перемешивании 60 вес. ч. 95%-ной акриловой к-ты и затем 35 вес. ч. эпихлоргидрина. После 5 час. высушивания при 55° полученный гель измельчают и подвергают набуханию в воде. Полимеры применяют в качестве ионообменных смол. Б. Киселев

69243 П. Способ изготовления гранул полимера с повышенной плотностью. Крейвен, Паттерсон (Method of making weighted polymer beads. Craven Paul M., Patterson James A.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2769788, 6.11.56

Инертный материал с тониной помола $\leqslant$ 80 меш. и уд. в. $\geqslant$ 2,5 обрабатывают гидрофобизирующим в-вом так, что он перестает смачиваться водой и приобретает способность смачиваться органич. жидкостями. Материал смешивают с винильным мономером, содержащим инициатор, полученный шлам диспергируют в водн. р-ре сильно ионизированной соли, содержащем загуститель и полимеризуют дисперсию при перемешивании и нагревании. В качестве винильных мономеров используют смесь 85—98% моновинилароматич. соединения (стирола и этилстирола) и 2—15% дивинилбензола. Дисперсионная среда представляет собой водн. р-р NaCl ($\geqslant$0,5 вес.% или$\geqslant$5%) и карбоксиметилцеллюлозы в таком кол-ве, что вязкость р-ра при 80° находится в пределах 5—100 *спуаз*. В качестве инертного наполнителя применяют силикат Zr. Напр., циркониевый песок (85%-ный силикат Zr) увлажняют продуванием влажным воздухом и затем продувают парами диметилдихлорсилана. 302 *г* гидрофобизированного наполнителя смешивают с 200 *мл* смеси, содержащей (в %) 78,5 стирола, 9,5 этилстирола, 12 дивинилбензола и 0,75 перекиси бензоила. Смесь вводят в водн. р-р, содержащий 0,96% Na-соли карбоксиметилцеллюлозы и 16,5% NaCl, энергично перемешивают и полимеризуют при 80—90°. Получают мелкие однородные утяжеленные гранулы, которые

после сульфирования могут быть использованы в качестве ионообменных смол. А. Казакова

69244 П. **Изготовление мембран из ионообменных смол.** Окано, Такано (Okano Seiichi, Takano Kinichi) [Асахи гарасу кабусики кайся]. Японск. пат. 4025, 14.06.55

1 моль *n*-фенолсульфоната Na, 3,5 моля 35%-ного формалина, 1,2 моля фенола и 0,3 моля KOH кипятят 1 час; получают сиропообразную массу, которая при нагревании в автоклаве в атмосфере N_2 образует тонкую мембрану из ионообменной смолы. Э. Тукачинская

69245 П. **Клеи для крепления винильных смол к различным материалам.** Танака, Токусуми (Tanaka Chikara, Tokusumi Koreichi) [Мицуи кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5089, 23.07.55

Для крепления винильных смол к дереву, бамбуку, бумаге, ткани, коже и винильным смолам предложена водн. эмульсия сополимера винилацетата и 0,5—20% акриловой к-ты или акрилата щел. металла, или NH_4. Патентуется также сополимер, состоящий из 50 ч. этилакрилата, 50 ч. винилацетата и 4 ч. акрилата Na, а также 7 других сополимеров. Э. Тукачинская

69246 П. **Склеивание синтетических полимеров веществами, способными к дальнейшей полимеризации.** Салем (Adhesion of synthetic polymers to polymerizable mateials. Salem Samuel) [General Tire and Rubber Co.]. Пат. США 2766164, 9.10.56

Для приклеивания каучукоподобных полимеров диолефинов к тканям из полиамидов или полиэфиров (напр., к ткани из найлона или терилена) применяют клей, представляющий собой р-р сополимера диолефина в органич. р-рителе, содержащий 15—60% (от веса полимера) газовой сажи и 5—25% (или 5—10%) органич. соединения с большим кол-вом изоцианатных или изотиоцианатных групп. В составе сополимера содержится диолефин с сопряженными двойными связями, имеющий 4—7 атомов C (напр., бутадиен или хлоропрен), и винилпиридин. На ткань предварительно наносят тонкий слой клея, накладывают каучук (напр., хлоропреновый, НК) и вулканизуют при нагревании под давлением. Л. Чернина

69247 П. **Термоплавкие составы, содержащие термопластичную смолу и 2-алкилгуанамин, для покрытия бумаги.** Ритсон, Пулман (Hot melt compositions comprising a thermoplastic resin and a 2-(long chain alkyl) guanamine and paper coated therewith. Ritson Daniel D., Pullman Joseph C.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2764509, 25.09.56

Активируемый при нагревании клей для бумаги представляет собой сплав термопластичной смолы и 20—40% 2-алкилгуанамина (стеарогуанамина), алкильная группа которого содержит 15—19 атомов C. В качестве термопластичной смолы применяют винильные или алкидные смолы, эфиры канифоли или продукты присоединения канифоли к малеиновой к-те по Дильсу-Альдеру. Клей наносят на бумагу в расплавленном состоянии. Введение алкилгуанамина уменьшает слипание бумаги при хранении и не снижает клеящих характеристик. А. Казакова

См. также раздел *Химия высокомолекулярных веществ и рефераты:* Общие вопросы 69309; анализ эпоксидных смол 67356; сырье для пром-сти пластмасс 67449, 68294, 68300, 68306, 68321, 68344, 68345, 68351, 68352, 68378, 68379; диметилолмочевина, стабилизация 68339; фенолформальдегидные смолы 67029; ионообменные смолы 67019, 67022, 67023, 67026, 67039, 67040; применение в анализе 67305, 67306; применение в фармацевтич. пром-сти 68433; кремнийорганические соединения 67557—67565, 67576, 68355, 68356, 68388, 68627, 69005; ацетилцеллюлоза, получение 69453, 69454; применение синтетич. смол и пластмасс в отделке бумаги 69419, 69420, 69422, 69424, 69425; в отделке тканей 69503—69507, 69510, 69511, 69513, 69520, 69521, 69542, 69544; в молокопроводах 69052; в пищевой пром-сти 69114

ЛАКИ. КРАСКИ. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

69248. **Новое в области органических покрытий в 1957 г.** Марино (Organic finishing developments of 1957. Marino Daniel A.), Metal Finish., 1958, 56, № 1, 50—52 (англ.)

Обзор за 1957 г. новых лакокрасочных покрытий и способов их нанесения. Библ. 70 назв. Б. Ш.

69249. **Обзор достижений в лакокрасочной промышленности за 1956 г. Часть IV. Смолы и латексные краски.**— (A review of paint industry progress in 1956. Part IV. Resins and latex paints.—), Paint. Oil and Chem. Rev., 1957, 120, № 4, 8—11 (англ.)

Краткий обзор. Часть III см. РЖХим 1956, 41386. К. Б.

69250. **Технология смол для покрытий в странах Восточной Европы. Часть II.** Уэст (Resin technology in Fastern Europe with emphasis on protective coatings. Part II. West Charles P.), Paint Ind. Mag., 1957, 72, № 5, 28, 30—36, 70—71 (англ.)

Продолжение обзора работ ученых СССР и стран народной демократии в области лаковых смол. Часть I см. РЖХим, 1958, 19881. Библ. 179 назв. М. С.

69251. **Современные лаки и краски из искусственных смол.** Фудзисава Отóдзо, Раба дайдзэсуто, Rubber Digest, 1957, 9, № 12, 2—7 (японск.)

69252. **Обезвоживание термопластичных смол путем синерезиса.** Линдстедт, Гуннерсон (Dewatering of thermoplastic resins by syneresis. Lindstedt P. M., Gunnerson H. L.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 11, 1823—1827 (англ.)

Описан новый способ удаления влаги из частиц термопластичных смол, получаемых в виде лепешки после фильтрации водн. суспензий смол. Отфильтрованную смолу нагревают насыщ. водяным паром (для предупреждения испарения влаги из нее) до т-ры размягчения (и выше), в результате чего частицы смолы сливаются в более крупные и при этом происходит отделение влаги, которая стекает через перфорированное днище. Процесс назван «обезвоживание путем синерезиса». М. С.

69253. **Рыбьи жиры в лакокрасочной промышленности. Часть I. Лакокрасочная промышленность.** Уэса-Лопе (Los aceites de pescado en la industría de pinturas. Parte I. La industría de pinturas. Huesa Lope J.), Grasas y aceites, 1957, 8, № 5, 226—229 (исп.; рез. франц., англ., нем.)

Исторический очерк развития лакокрасочной пром-сти: современные пленкообразующие в-ва, натуральные высыхающие масла и синтетич. смолы, методы их получения. Библ. 4 назв. А. Песин

69254. **О реакционноспособных ДД-лаках.** Кселик (Über DD-Parkettversiegelungen einmal anders. Kselik Georg), Seifen — Öle — Fette — Wachse, 1957, 83, № 5, 115—116 (нем.)

Кратко описаны составы лаков на полиуретановых смолах. Особое значение имеет правильный выбор р-рителей. Непригодны содержащие OH-группы р-рители — спирты, эфиры гликолей, эфиры молочной к-ты (этил- или бутиллактаты), различные эфирсодержащие смеси р-рителей. Лучшие результаты получены с такими р-рителями, как эфиры уксусной к-ты, аце-

таты гликоля, кетоны, хлорированные углеводороды и разбавители — бензол, толуол и очищ. ксилол. Необходимо применение защитных мер и соблюдение условий безопасности при работе с такими лаками. См. РЖХим, 1957, 78464. Б. Шемякин

69255. **Защитные покрытия на основе ненасыщенных полиэфирных смол. Действие графита как усиливающего наполнителя. Суги, Оана, Накаяма** (Sugi Jiro, Oana Yoshiharu, Nakayama Hideo), Нихон сио-гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, 11, № 6, 302—305 (японск.; рез. англ.)

Ненасыщенные полиэфирные смолы (I), отверждаемые на холоду и без давления, применяются для защиты металла, дерева и цемента от действия водн. р-ров солей. Применение мелкоизмельченного графита в качестве наполнителя в лаках на основе I повышает стойкость защитных покрытий к действию р-ров солей, теплостойкость, атмосфероустойчивость и адгезию к субстрату. М. Баркова

69256. **Мебельные лаки на основе карбинольных смол. Дмитриев П. И.**, Деревообрабат. пром-сть, 1957, № 6, 9—11

На основе карбинольной смолы (I), синтезированной путем лаковой сополимеризации диметилвинилэтинилкарбинола (карбинола) с метил- и бутилметакрилатами в присутствии безводн. перекиси бензоила, были приготовлены и испытаны два спиртовых мебельных лака воздушной сушки, содержавшие 90% I + 10% этилцеллюлозы и 70% I + 30% этилцеллюлозы; лаки соответствовали технич. условиям, кроме прочности на изгиб. Опытное лакирование мебели первым лаком в производственных условиях показало, что он по малярным свойствам, способу применения и расходу, соответствует лакам № 754 и ТК-3, а по качеству пленки имеет лучшие показатели, чем лак № 754, кроме пробы на изгиб; при улучшении последнего показателя лак может быть рекомендован для отделки мебели 1-го класса. Спиртовой лак на чистой I показал, что пленки по цвету, скорости высыхания, водо- и светостойкости превосходят пленки на идитольной смоле, более тверды и водоустойчивы, чем пленки на шеллачном лаке, хорошо полируются. Разработаны три схемы отделки мебели этим лаком. Испытан в лабор. и полупроизводственных условиях коллоксилино-карбинольный лак на основе весьма низковязкой I и дибутилфталата в смеси органич. р-рителей, давший вполне удовлетворительные результаты. Б. Шемякин

69257. **Перламутровая эссенция — дисперсии, рецептуры, области применения. Части 1, 2. Деккер** (Pearl essence — dispersions, formulae and applications. Part 1, 2. Decker William E.), Organ. Finish., 1957, 18, № 5, 12—14; № 7, 4—7, 11 (англ.)

Описано получение лаков на основе природной перламутровой эссенции (ПЭ). Этими лаками покрывают методом окунания изделия из стекла и пластмасс (бусы, украшения и др.). В типовой состав покрытия входят ПЭ (содержание кристаллич. гуанина 9%), нитроцеллюлозный лак, бутилацетат, изоамилацетат, касторовое масло, диоктилфталат. Описаны методика диспергирования ПЭ в связующем и нанесения лака на изделия, ряд способов получения декоративных пленок из лака на основе ПЭ (природной или синтетической). Синтетич. ПЭ, будучи неорганическими, являются более теплостойкими, чем природные, и выдерживают т-ры до 200°. В. Мискинянц

69258. **Модифицированные сополимерные винилацетатные эмульсии.—** (Modified vinyl acetate emulsion copolymers.—), Paint and Varnish Prod., 1957, 47, № 6, 50—54, 104—105 (англ.)

Исследования по применению дибутилфумарата и дибутилмалеата в качестве мономеров при получении внутренне пластифицированных сополимерных винилацетатных эмульсий, как связующих с улучшенными свойствами. Б. Шемякин

69259. **Пигменты. Микиель** (Boje. Mikijelj L.), Nova trgovina, 1957, 10, № 6, 398—401 (сербо-хорв.)

Краткие сведения о различных известных пигментах. М. С.

69260. **Яркие светопрочные органические пигменты. Весс** (Vivid lightfast organic pigments. Vesce V. C.), Amer. Ink Maker, 1958, 36, № 1, 34—36 (англ.)

Обсуждается вопрос о применении органич. пигментов, хорошо зарекомендовавших себя в отношении светопрочности в светлых тонах (малоконц. окрасках) в автомобильной пром-сти, для произ-ва типографских красок, предназначенных для печатных изданий, подвергающихся атмосферному влиянию. Лучше всего в качестве ярких светопрочных пигментов для алкидных автоэмалей, содержащих 10% органич. красителя (К) и 90% TiO_2, зарекомендовали себя для фиолетовых окрасок диоксазиновые К производные карбазола, галогенированные кубовые тиоиндигоидные и изовиолантроновые К, для голубых и синих — кубовые К производные индантрона и фталоцианиновые К, для зеленых — фталоцианиновые К и кубовые производные дибензантрона, для желтых — кубовые К производные флавантрона, для желто-коричневых — кубовые антримидные и тиоиндигоидные (для каштановых) К, для оранжевых — галогенированные кубовые К производные антантрона и пирантрона, для красных — периленовые и кубовые антрахиноноксазоловые К, для красно-фиолетовых — производные тиоиндигоидных К. Среди рекомендуемых К отсутствуют хорошие фуксиново-красные, желтовато-красные и зеленовато-желтые. Подчеркивается значение для светопрочности пигментной системы (К — разбавитель — связующее) в целом. Так, красный антрахиноноксазоловый значительно лучше сохраняет цвет в лаковых композициях, чем в эмалевых. Особо отмечается стойкость пигментов к сушке и покраснению. М. Баркова

69261. **Новая роль наполнителей. Даффи** (The new role of extender pigments. Duffy G. J.), Amer. Paint J., 1957, 42, № 8A, 35, 37 (англ.)

Отмечается необходимость разработки рецептур красок с введением наполнителей (Н) для снижения стоимости без ухудшения качества красок. Основные направления должны предусматривать также подбор Н с более низкой маслоемкостью с целью экономии дорогостоящих связующих. К. Беляева

69262. **Влияние сиккативов на пленки льняного масла и лаковые пленки. Мюллер, Смит** (Effect of driers on linseed oil and varnish films. Mueller E. R., Smith Clara D.), Industr. and Engng Chem. 1957, 49, № 2, 210—219 (англ.)

Приведены результаты исследования влияния различных комбинаций сиккативов на пленки воздушной сушки, получавшиеся как на основе пентаэритритового эфира канифоли, модифицированного талловым маслом, так и на основе льняного масла. Рассмотрены ИК-спектры поглощения для объяснения хим. и физ. изменений в пленках и в процессах высыхания и старения. Б. Шемякин

69263. **Улучшение качества высыхающих масел действием тихого электрического разряда. II. Тихий разряд в атмосфере воздуха или азота. Готода** (Gotoda Masao), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, 24, № 7, 313—321. Тэцудо гёму кэнкю сирё, J. Railway Engng Res., 1956, 13, № 7, 11—16 (японск.; рез. англ.)

Под действием высокочастотного тихого разряда льняное и соевое масла, а также жир каракатицы по-

лимеризуются не только в атмосфере H_2 (часть 1, см. РЖХим, 1958, 27117), но и на воздухе и в атмосфере N_2. Жир каракатицы, обработанной в атмосфере N_2, может быть использован для получения антикоррозионных красок удовлетворительного качества. Продукты, полученные полимеризацией указанных масел и жира на воздухе, не образуют водостойкой пленки.

М. Ваньян

69264. **Талловое масло и его производные. Доран** (Tall oil an its derivatives. Doran A. B.), Paint Ind. Mag., 1957, 72, № 12, 21, 58 (англ.)

69265. **Новый катализатор для активирования сиккативов в красочных системах. Фулон** (Un nouveau catalyseur pour l'activation des siccatifs dans les systemes de peintures. Foulon A.), Chim. peintures, 1957, 20, № 8, 317—318 (франц.)

Новый катализатор «цирко» (I) непосредственно не является сиккативом, но активирует сиккативы в смеси с ними: I представляет собой Zr-органич. соединение с 6%-ным содержанием металла. 1 ч. I заменяет 10 ч. токсичного Pb- или Ca-сиккатива. Покрытия, пигментированные чешуйчатым алюминием, обычно плохо просыхают в глубину, но хорошо и очень быстро просыхают при добавлении в их состав I или смеси 0,05% I и 0,03% Co-сиккатива от веса связующего. В матовые алкидные лаки вводят 0,03% Co-сиккатива в смеси с 0,01—0,05% I. Краски для внешних покрытий на основе льняного масла щел. очистки, содержащие 0,01% Mn-сиккатива и 0,1% I, полностью высыхают за 17 час., образуя покрытия с лучшим блеском и степенью белизны. Для масляных алкидов или фенольных смол, модифицированных тунговым маслом, рекомендуется применять 0,15% I в смеси с 0,04% Mn-сиккатива; покрытия высыхают за 15 час. вместо 24 час. при применении обычных сиккативов. Для эмалей горячей сушки на основе соевых алкидов, мочевинных или меламиновых смол рекомендуется применять по 0,002% Co- и Mn-сиккативов в смеси с 0,04% I. I экономичен, улучшает и ускоряет сушку покрытий, способствует длительному блеску последних, без образования вуали, и улучшает адгезию.

Б. Шемякин

69266. **Замечания к новым «Техническим инструкциям по антикоррозионной защите стальных конструкций» федеральных железных дорог ФРГ. Этерен** (Bemerkungen zur neuen RoSt der Bundesbahn. Technische Vorschriften für den Rostschutz von Stahlbauwerken. Oeteren K. A. van), Farbe und Lack, 1957, 63, № 10, 495—496 (нем.)

Обзор изменений и дополнений, внесенных в последнее издание.

Н. Г.

69267. **Регулирование температуры красок при непрерывных процессах нанесения. Тайсон** (Regulating paint temperature in continuous coating operations. Tyson R. K.), Paint Ind. Mag., 1957, 72, № 10, 70—71, 84 (англ.)

Для получения стандартных по толщине и качеству покрытий при отделке методом окунания предлагается соблюдать постоянство т-ры в окуночных ваннах путем установки в них водяных холодильников. Повышение т-ры в ванне происходит за счет погружения теплых деталей, поступающих на окраску непосредственно из сушилки после обезжиривания. Приведены схемы охлаждающих устройств и номограмма для определения средней логарифмич. разности т-р лакокрасочного материала в ванне и охлаждающей воды.

К. Беляева

69268. **Фрикционная электризация при нанесении лакокрасочных покрытий методом электростатического распыления. Бруэр** (Electrostatic application of polychromatic coatings. Brewer George E. F.), Paint and Varnish Prod., 1957, 47, № 8, 44—45, 96 (англ.)

Изучено явление фрикционной электризации (Э), возникающей при воздушном распылении краски. Описано устройство для измерения интенсивности Э, приведена электрич. схема. Степень Э зависит от природы и кол-ва вводимых р-рителей (*н*-бутанол, *н*-бутилацетат, диацетоновый спирт), а в ряде случаев и от последовательности их введения в краску. Э влияет на качество и внешний вид многопигментных покрытий (МП), наносимых методом электростатич. распыления. При значительной Э (напр., вследствие неудачного подбора р-рителей) происходит расслоение пигментов, входящих в МП. Наиболее равномерное нанесение МП наблюдается при миним. величине Э.

В. Мискинянц

69269. **Перекраска оборотной тары. Джонсон** (Why drum refinishing is exasting job. Johnson Fred D.), Canad. Paint and Varnish., 1957, 31, № 10, 42, 62, 64 (англ.)

Описание конвейера для мойки и перекраски оборотной тары (стальных барабанов). Удаление старой краски производится горячим 5%-ным р-ром NaOH, вместо пескоструйной обработки применяется дробеструйная очистка.

К. Беляева

69270. **Лакокрасочные покрытия по фанере. Мацусита,** Мокудзай когё, Wood Ind., 1956, 11, № 1, 37—39 (японск.)

69271. **Стиролированные алкиды и сложные эфиры эпоксидных смол. Часть 1. Области применения. Хеверс** (Styrenated alkyds and epoxy esters-1. Their uses and limitations. Heavers M. J.), Paint Manufact., 1958, 28, № 1, 5—9, 22 (англ.)

Проверялись пленкообразующие свойства трех стиролалкидных смол (I), изготовленных на алкидной смоле 57%-ной жирности, модифицированной тунговым маслом, и содержащих 16,24 и 36% стирола. Установлено, что скорость высыхания, абсорбция O_2, твердость и хрупкость I прямо пропорциональны содержанию стирола. Отмечена характерная для I способность к образованию гладких (без морщин) покрытий, даже при нанесении толстым слоем, при обычной и горячей сушке. Это позволяет применять I при нанесении способом «мокрый по мокрому». I можно применять для следующих целей: для отделки автомобилей (в эмалях для шасси, с 25% стирола в ремонтных эмалях для кузовов, а также в малопигментированных грунтах, обеспечивающих высокую водостойкость покровных слоев); в эмалях для декоративных целей — молотковых и для игрушек; в покрытиях для линолеума, судовых палуб, снарядов, сельхозинвентаря; в химически стойких эмалях для стиральных машин и др. I с 10% стирола могут успешно применяться в литографских красках. Отмечаются повышенная твердость и прочность покрытий горячей сушки на смеси I с 10% меламиноформальдегидной смолы.

К. Беляева

69272. **Применение красок в лакокрасочных покрытиях. До, Кинн** (Application of paint in paint finishing systems. Dawe Allen S., Kinn John A.), Paint Ind. Mag., 1957, 72, № 12, 44—46 (англ.)

69273. **Новые методы декоративной отделки. Дикинсон** (New flocking methods. Dickinson Thomas A.), Industr. Finish. (Engl.), 1957, 9, № 14, 1001—1002 (англ.)

Метод отделки заключается в нанесении мелкой фетровой пыли на сырой слой лакокрасочного материала, в результате чего после высыхания образуется покрытие по внешнему виду напоминающее замшу. Предложено применять для такой отделки новые мелкодисперсные материалы — стекло, найлон, искусств. шелк, хлопок, шерсть — и наносить их распыле-

нием. Подобные покрытия находят широкое применение при получении тепло- и звукоизоляционных слоев при отделке внутренних поверхностей самолетов, музыкальных инструментов, радиоприемников и т. д.
К. Беляева

69274. **Отделка телевизоров и радиоприемников. Хадсон** (Putting the finish on TV and Hi Fi cabinets. Hudson Charles S.), Industr. Finish., 1957, 34, № 2, 62—64, 66, 68 (англ.)

Описание технологии отделки нитролаками деревянных футляров телевизоров и радиоприемников на напольном конвейере. К. Беляева

69275. **Грунтовки по металлу. Кондо** (Kondo Junosuke Shigenosuke), Кэнтику гидзюцу, Build. Engng, 1956, № 2, (57), 37—43 (японск.; рез. англ.)

Описаны результаты испытаний 47 различных композиций грунтовок для металлов. Приведены их свойства и изложены принципы их выбора в зависимости от конкретных условий. Кан Нам Гын

69276. **Покрытия для банок и барабанов. Выставка тары. Шарп** (Can and drum coatings. Packaging exhibition. Sharpe Eric E. V.), Industr. Finish. (Engl.), 1957, 9, № 103, 326—328 (англ.)

Рассмотрены лакокрасочные покрытия для защиты наружных и внутренних поверхностей банок и барабанов от действия атмосферы и содержащихся внутри продуктов. Наружные поверхности покрывают, на вальцах или распылением, обычными алкидными эмалями горячей сушки, на тощих или средней жирности смолах, иногда с добавкой карбамидных смол, для повышения твердости и абразивостойкости пленок. Когда требуется большая абразивостойкость или стойкость к хим. реагентам, все чаще применяют эпоксидные эмали, наносимые на вальцах или распылением. Для покрытия барабанов пользуются также быстро сохнущими на воздухе стиролизованными алкидами или алкидами, модифицированными небольшим кол-вом масла. Для внутренних поверхностей все еще широко применяются лаки на основе 100%-ных фенольных смол. Применение эпоксидноаминных и эпоксиднофенольных покрытий значительно расширило число продуктов, упаковываемых в лакированную изнутри тару. Кроме того, применяются масляные лаки на основе эфира канифоли и лаки на основе виниловых и модифицированных виниловых смол. В последние годы лаки нередко пигментируют, понижая проницаемость пленки и улучшая ее механич. свойства. Банки для консервированного мяса, жиров, супов защищают изнутри взамен лаков на 100%-ных фенольных смолах эпоксиднофенольными покрытиями, обладающими лучшей адгезией, эластичностью, хим. стойкостью. Для пивной и ванной тары хороши виниловые покрытия, не вызывающие порчи продуктов, но требующие адгезионного грунта для надежного сцепления с металлом. М. Гольдберг

69277. **Отделка в барабанах. Кинкейд** (Barrel finishing. Kincaid Charles E.), Metal Ind., 1956, 88, № 22, 458—460 (англ.)

Проведено исследование процесса отделки металлич. изделий в барабанах для удаления заусенцев с целью выяснения экономики и возможностей этого метода. Описан принцип действия барабанов; указаны добавки, вводимые для обезжиривания поверхности обрабатываемых деталей, применяемые абразивы — натуральные (известняк и гранит), стальные детали различной формы. Указаны методы обработки свободно уложенных в барабан деталей с правильными или гладкими периферийными плоскостями, загруженных в многочисленные отделения барабана, разделенные перегородками. М. Гольдберг

69278. **Спектрофотометрия в анализе масел и жиров. Часть VI. Алерс** (Spectrophotometry in analysis of oils and fats. Part VI. Ahlers N. H. E.), Paint Technol., 1957, 21, № 232, 6—8, 13 (англ.)

Краткий обзор работ по применению ИК-спектроскопии для определения перекисных групп в маслах, анализа алкидных смол, определения присутствия полипентаэритритов в пентаэритрите, изучения сополимеризации стирола с жирными к-тами и растительными маслами. Часть V см. РЖХим, 1958, 9430.
М. Гольдберг

69279. **Испытание восков. Часть II. Джонс** (The examination of waxes. Part II. Jones C. L.), Paint Technol., 1957, 21, № 232, 9—10, 13 (англ.)

Кратко рассмотрены методы исследования восков (В), криоскопич. определение среднего мол. веса, применение ИФ-спектроскопии и дифракционного анализа рентгеновскими лучами для исследования чистоты В, определение т-ры вспышки, хроматографич. отделение парафиновых углеводородов от карнаубского В, измерение физич. показателей В — твердости по дюрометру и пенетрометру, прочности на разрыв и дуктильности. Часть I см. РЖХим, 1957, 49811.
М. Гольдберг

69280. **Определение мочевинных, меламиновых, изоцианатных и уретановых смол. Суонн, Эспозито** (Detection of urea, melamine, isocyanate, and urethan resins. Rapid group test for nitrogen, silicon, phosphorus, and titanium in coating materials. Swann M. H., Esposito G. G.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 1, 107—109 (англ.)

Приведены качеств. р-ции для определения азота, кремния, фосфора и титана в синтетич. смолах, позволяющие идентифицировать различные типы смол, применяемых в лакокрасочной пром-сти. М. С.

69281. **Значение измерения цвета (Практические применения научных достижений). Атертон** (The significance of colour measurement. (Practical applications of scientific developments). Atherton E.), Paint Manufact., 1957, 27, № 6, 213—216 (англ.)

69282. **Химические и спектроскопические исследования реакций лаковых эпоксидных смол. О'Нилл, Кол** (Chemical and spectroscopic studies of epoxy resin reactions in the surface coating field. O'Neill L. A., Cole C. P.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 8, 356—364 (англ.)

Исследованием процесса этерификации эпоксидных смол (I) жирными к-тами при 260° установлено, что к моменту нагрева до т-ры р-ции у I вступает в р-цию бóльшая часть эпоксидных групп (ЭГ), а содержание ОН-групп в I возрастает; по мере дальнейшего нагревания идет этерификация ОН-групп жирными к-тами (одновременно происходит понижение кислотных и ОН-чисел). При отверждении I этилендиамином (II) сначала происходит быстрое уменьшение содержания ЭГ (определяемое ИК-спектроскопией по уменьшению поглощения при 10,96 μ) вследствие р-ции с первичными NH_2-группами, ведущей к образованию линейных продуктов, растворимых в органич. р-рителях; затем содержание ЭГ медленно снижается за счет р-ции (сшивания) со вторичными аминогруппами, результатом которой является образование нерастворимых полимеров; отверждение I с помощью полиамидных смол идет также за счет конечных аминогрупп; однако вследствие более высокой функциональности и сложности полиамидных смол уже на первых стадиях процесса более резко выражено поперечное сшивание I с образованием нерастворимых полимеров. Л. Песин

69283. **Об улучшении метода определения укрывистости красок. Беккер** (Über eine Verbesserung der RAL-Methode zur Bestimmung der Deckfähigkeit

von Anstrichfarben. Becker E. A.), Dtsch. Farben-Z., 1957, 11, № 10, 389—391 (нем.)

Улучшенный RAL-метод характеризуется проведением лабор. окраски образца в условиях, возможно близких к обычным производственным. Описана методика определения. Н. Гарденин

69284. **Быстрое определение литопона. I. Комплексометрическое определение цинка и бария в смеси. Верма, Бхучар** (Rapid estimation of lithopone. I. Complexometric estimation of zinc and barium in admixture. Verma M. R., Bhuchar V. M.), Paint Manufact., 1957, 27, № 10, 384—385, 389 (англ.)

Описан комплексометрич. метод определения цинка и бария в смеси путем титрования, по отношению к стандартному р-ру двунатриевой соли этилендиаминотетрауксусной к-ты, при двух значениях pH: 6,7 и 10. Метод может служить основой для быстрого анализа литопона. Его преимуществом является быстрота определения, без необходимости разделения смеси на составные части. Б. Дуброва

69285. **Микробиологические исследования водноэмульсионной краски на тюбиках. Номура, Мисина** (Nomura Tadao, Mishina Akira), Когё кагаку дзасси, 1956, 59, № 8, 925—927 (японск.)

Часто происходит деформация тюбиков с зубной пастой. Причиной этого являются физ.-хим. изменения пигмента и связующего в-ва краски, покрывающей тюбик. Кроме того, предполагали, что и микроорганизмы могут воздействовать на водноэмульсионную краску. В результате изменяется цвет зубной пасты, ее pH, паста может затвердевать. Поэтому проводилось бактериологич. исследование испорченных тюбиков. Установлено, что разрушение краски тюбика вызывается шестью разновидностями бактерий — *Bacillus aerogenes, Bacillus mesentericus vulgatus, Micrococcus percitreus, Proteus morganii, B. pseudotetanicus Migula, B. alkaligenes viscosus.* Все указанные бактерии являются бактериями гниения. Некоторые бактерии устойчивы к действию к-т. Они встречаются в земной, воздушной и водн. средах. Наиболее активными являются бактерии *Bacillus aerogenes*, которые выделяют большое кол-во газов, заставляющих деформироваться тюбик. Кан Нам-гын

69286. **Защитные покрытия для стальных конструкций. Лаубшер, Ларраби** (Protecting sheet—steel products. Laubscher A. N., Larrabee C. P.), Paint and Vernish Prod., 1957, 47, № 9, 35—37, 89 (англ.)

Проверялась коррозионная стойкость различных сортов конструкционной стали без покрытия и при нанесении двух типов грунтов (свинцово-суричного на льняном масле и цинкхроматного на алкидной смоле при толщине слоя 25 μ) с последующим покрытием масляной краской на железном сурике (толщина слоя 25 μ). Экспозиция производилась в морской атмосфере (в Северной Каролине) на высоте 240 *м* над уровнем океана. Установлено, что коррозионная стойкость стали горячего проката ниже, чем холоднокатанной, и снижается в ряду сталей: высокопрочная малолегированная, меднистая и углеродистая. Соответственно этому распределялась и коррозионная стойкость покрытий, причем цинкхроматный грунт давал более хорошие результаты, чем свинцово-суричный. Отмечается значительное повышение коррозионной стойкости покрытий при условии нанесения их на сталь, предварительно загрунтованную в листах, непосредственно после ее изготовления. К. Беляева

69287. **Оценка покрытий и сопоставление лабораторных и крышных испытаний. Армстронг, Саггитт** (Coating evaluation and laboratory correlation with field experience. Armstrong W. N. B., Saggitt J. W.), Chem. in Canada, 1957, 9, № 11, 45—47 (англ.)

Ввиду того, что натурные испытания очень длительны и трудоемки, указывается на необходимость предварительного проведения ускоренных испытаний для данной серии покрытий на одном и том же связующем с целью предварительного отбора оптимальных вариантов для дальнейшей проверки при экспозиции в естественных условиях. К. Беляева

69288. **Оценка покрытий с окисью цинка. Кенли** (Paint chemists re-evaluating zinc oxide as a result of education program. Kenly R. G.), Amer. Paint J., 1957, 42, № 8A, 33 (англ.)

В результате проведенных исследований различных белых фасадных красок установлено, что замена в них ZnO приводит к ухудшению таких важных показателей, как прочность во времени, стойкость к микроорганизмам и внешний вид покрытия. Введение 30% ZnO позволяет получить покрытия, стойкие в различных климатич. зонах. К. Беляева

69289. **Образование пузырей на покрытиях по древесине под действием влажности. Вир** (Moisture blistering of paints on wood. Veer J. J. G.), Forest Prod. J., 1957, 7, № 10, 342—344 (англ.)

Причиной образования пузырей на покрытии является проникновение влаги в древесину с неокрашенной стороны, что происходит или при прямом погружении в воду или при конденсации влаги во влажной атмосфере при т-ре ниже точки росы. Установлено, что стойкость к образованию пузырей прямо пропорциональна толщине подложки, зависит от породы дерева (падает в ряду — осина, канадская ель, восточный кедр) и типа краски (краски на льняном масле значительно менее устойчивы, чем на эпоксидной смоле). К. Беляева

69290. **Измерение физико-механических свойств покрытий из синтетических смол методом кручения. Иноуэ, Касахара** (Inoue Yukihiko, Kasahara Hironobu), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 2, 227—231 (японск.)

Нитроцеллюлозу, меламиновую и фенольную смолы, содержащие различные кол-ва пластификатора и наполнителя (TiO_2, $CaCO_3$, тальк, $BaSO_4$, ZnO и др.), наносили на тонкую нить, предназначенную для найлонового кетгута. С помощью торсионного прибора снимали кривые зависимости срезывающего момента от угла закручивания. Установлено, что при введении наполнителя возрастает разрушающее напряжение и уменьшается деформация при разрушении; исключение составляет ZnO. Обсуждается механизм и влияние наполнителя. См. также РЖХим, 1958, 3162. Э. Тукачинская

69291 П. **Изоляционное покрытие для электропроводов. Цурута, Такано, Масэ, Огино** (Tsuruta Shiro, Kono Kenzo, Mase Kiko, Ogino Yukio) [Кабусики кайся хитати сэйсакусё]. Японск. пат. 6288 и 6289, 7.09.55

Пат. 6288. Смесь фурфурилового спирта и ароматич. альдегида (напр., бензойного, салицилового или анисового) нагревают до 140—150°, затем т-ру медленно повышают до 160—180°. После нагревания в течение > 15 час. получают продукт, не растворимый в CH_3OH, C_2H_5OH и C_4H_9OH, но растворимый в $(CH_3)_2CO$, C_6H_6 и фурфуроле. 15 ч. этого продукта растворяют в 100 ч. р-ра поливинилацеталя в фурфуроле и наносят на медный провод. Пробивное напряжение и стойкость к истиранию на 10% (или более) выше, чем у проводов с изоляцией из одного поливинилацеталя. По пат. 6289 смесь 90 ч. фурфурилового спирта и 10 ч. фенола интенсивно перемешивают при < 50°. В качестве ка-

тализатора берут 2 ч. водн. 1,2 н. HCl. Полученный продукт (15 г сухих в-в) промывают водой, сушат, перемешивают с 900 мл р-ра фурфурола, содержащего 100 г поливинилформаля, и наносят на медный провод. Пробивное напряжение изоляции на 25%, а стойкость к истиранию в 4 раза выше, чем у изоляции из одного поливинилформаля. Вместо фенола можно взять гидрохинон, *о*-крезол, бисфенол или *п*-хлорфенол.

Э. Тукачинская

69292 П. Электроизоляционный лак. Кобаяси Киёки, Исидзака Такэо [Нитто дэнки когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7595, 18.11.54

Низкомолекулярный продукт конденсации фенола и формальдегида, модифицированный растительным маслом и природной смолой, обрабатывают многоатомным спиртом, подвергают дальнейшей конденсации и прибавляют 5—10 вес.% ненасыщ. двуосновной к-ты. Получают жирорастворимую смолу, обладающую высокими термореактивными свойствами. Смесь этой смолы с высыхающим маслом уплотняют нагреванием, разбавляют р-рителем и получают электроизоляционный масляный лак. Пример (в ч.). К смеси 470 C_6H_5OH, 600 (37%-ного) CH_2O, 80 смолы и 450 льняного масла прибавляют 20 (2 н. р-ра) HCl (катализатор), нагревают 30 мин. при 95—100°, обезвоживают в вакууме (80°, 15—20 мм рт. ст., 2 часа), при нормальном давлении доводят т-ру до 250° и продолжают упаривание. По достижении кислотного числа 40—45 вводят 40—50 глицерина или пентаэритрита и нейтрализуют. При т-ре размягчения полученного продукта (70—80°) и кислотном числе < 20 вводят 80 безводн. малеиновой к-ты, нагревают 30 мин., прекращают р-цию, содержимое реактора выгружают на железный противень и охлаждают. На 100 полученной смолы прибавляют 80—120 высыхающего масла, уплотняют при 230—250°, разбавляют 45—50% р-рителя (сольвент-нафта, уайт-спирита, бензин) и получают лак.

Э. Тукачинская

69293 П. Способ получения способных наноситься кистью пастообразных высококонцентрированных водных дисперсий из поливинилхлорида или его сополимеров с прибавлением пластификаторов. Эберле (Verfahren zur Herstellung von streichfähigen pasteusen, hochprozentigen, wäßrigen Dispersionen aus Polyvinylchlorid oder seinen Mischpolymerisaten unter Zusatz von Weichmachern. Eberle Lisl) [Hans Eberle]. Пат. ФРГ 948640, 6.09.56

Отличие предлагаемого способа состоит в том, что применяют полимеры с размером частиц в пределах 1—30 μ. Дисперсии приготавливают путем смешивания мелкого порошка смолы с пластификатором и последующего диспергирования в воде или путем диспергирования смолы в воде с последующим введением в эту дисперсию пластификатора. Покрытия, полученные из этих дисперсий, представляют собой однородную пленку, желатинизирующуюся без применения давления. Напр., (в вес. ч.) 55 поливинилхлорида с величиной частиц ~ 1—30 μ суспендируют в 45 диоктилфталата, добавляют 10 красителя и затирают смесь на краскотерке; после этого при перемешивании добавляют 30 воды и получают устойчивую дисперсию.

М. Альбам

69294 П. Пигменты сферической формы и метод их приготовления. Уибер, Басто (Spherical pigments and method of preparing same. Weber Ira, Basto Julio H.) [Interchemical Corp.]. Пат. США 2776267, 1.01.57

Метод получения мелкодисперсных пигментов (I) сферич. формы, обладающих рядом новых свойств, состоит в том, что на частицы I, красителя или Ва- и Са-лаков, взятых в виде водн. паст, наносится оболочка термореактивной аминоформальдегидной смолы (II). Такие I не требуют дополнительного размола и перетира, отличаются высокой интенсивностью, яркостью тона, свето- и щелочестойкостью и могут применяться как в эмалевых, так и в типографских красках и при крашении тканей. Пример (в вес. ч.). Смесь, представляющую собой внутреннюю фазу эмульсии и состоящую из 1630 40%-ного водн. р-ра II, 97,5 оранжевого I и 20 $(NH_4)_2SO_4$, медленно при перемешивании вводят во внешнюю фазу эмульсии — р-р 20 эмульгатора — холестерина — в 178 ароматич. р-рителя с т. кип. 156—176,5° (полученного пиролизом нефти) и 330 алифатич. нефтяного р-рителя с т. кип. 158—205,5°. Полученную массу затем тщательно эмульгируют в трубосмесителе или колл. мельнице и далее нагревают до 90° в течение 3,5 часа. После прибавления 800 алифатич. р-рителя нагревание продолжают при 130° в течение 1,24 часа в условиях, позволяющих осуществить полное удаление воды в виде азеотропа с частью внешней фазы. По охлаждении, фильтрации и высушивании осадка в течение 2,5 часа в невысоком вакууме при 60°, получают 500 очень мелкодисперсного, сыпучего ярко-оранжевого I с частицами сферич. формы.

К. Беляева

69295 П. Способ производства пигментной ZnO. Калбек (Process of manufacturing pigment zinc oxide. Calbeck John H.) [American Zinc, Lead & Smelting Co.]. Пат. США 2747966, 29.05.56

Способ произ-ва пигментной ZnO с высоким выходом и хорошим цветом состоит в пропускании потока смешанного с воздухом углеводородного (напр., метансодержащего) газа вверх со скоростью 30—152 *см/сек*, через движущийся слой предварительно нагретого до 1100—1300° Zn-содержащего материала (I) с размером частиц ⩽ 10—20 меш и 70% частиц с размером ⩽ 325 меш, попеременном увеличении и уменьшении соотношения кол-ва воздуха и газа для быстрого создания нагретой зоны, сильном временном ослаблении температурного режима на 1,5—5 мин. для достижения и поддержания требуемой т-ры (1100—1300°) внутри тока I, удалении выделяющихся паров, содержащих элементарный цинк, получаемых в течение цикла восстановления I, и смешивании Zn-паров с воздухом для окисления их до ZnO. Горячие пары металлич. цинка, ZnO и других газов используются для предварительного нагревания I, непрерывно добавляемого в зону р-ции. Приведены схемы установки.

Б. Шемякин

69296 П. Получение вододиспергируемого пигмента TiO_2. Кингсбери (Preparation of water dispersible titanium dioxide pigment. Kingsbury Franklin L.) [National Lead Co.]. Пат. США 2744029, 1.05.56

Улучшенный вододиспергируемый пигмент TiO_2 (рутильной формы) получают, смешивая прокаленную TiO_2 с водой и ~ 0,05% (от веса TiO_2) органич. диспергирующего агента (напр., моно- или триэтаноламина) до образования шлама, который подвергают мокрому размолу и гидросепарированию и добавляют к нему органич. флокулирующий агент — карбоновую к-ту (напр., HCOOH или CH_3COOH) в кол-ве ⩾ 0,12% от веса TiO_2, до образования хлопьевидной TiO_2, которую затем фильтруют, промывают разб. HCOOH, нагревают фильтровальную лепешку до 120° (или в пределах 110—180°) в течение времени, достаточного для ее высушивания и полного удаления следов флокулирующего агента, и размалывают продукт в присутствии 0,15% (от веса TiO_2) органич. диспергирующего агента (напр., моно- или триэтаноламина в виде сп. р-ра), для получения вододиспергируемого пигмента TiO_2 со степенью дисперсности, отвечающей значению 1—2 по методу испытания с крахмальной дис-

персией. Пигмент применим для водн. красок, для произ-ва бумаги и резиновых изделий. Б. Шемякин

69297 П. **Получение высыхающих масел из жидких животных жиров и растительных масел. Томияма, Марумо** [Рэйон юси кабусики кайся]. Японск. пат. 6124, 31.08.55

Животный жир или растительное масло с высоким содержанием сильно ненасыщ. к-т смешивают с жиром или маслом, не содержащим или почти не содержащим ненасыщ. к-т, прибавляют соединение щел. или щел.-зем. металла (напр., KOH или $NaNH_2$), смесь слегка подогревают в течение короткого времени и выделяют высыхающее масло с йодным числом > 140, содержащее < 9% насыщ. к-ты. Э. Тукачинская

69298 П. **Способ переработки осадка масел. Вакабаяси** [Нихон юси кабусики кайся]. Японск. пат. 8722, 29.11.55

Способ переработки осадка растительных и животных масел в высыхающие масла состоит в омылении осадка щелочью при нагревании, выделении ненасыщ. жирных к-т и последующей их этерификации многоатомным спиртом. Пример (в *кг*). К 100 осадка соевого масла добавляют р-р 10,3 NaOH в 100 воды. Смесь нагревают 30 мин. при 250° в автоклаве при повышенном давлении. После подкисления H_2SO_4 отделяют жирные к-ты (выход 94% по отношению к содержанию жирных к-т в осадке). К-ты перегоняют над вакуумом (выход дистиллята 90%); первую фракцию (в кол-ве 15%) отделяют; на 88 оставшегося дистиллята добавляют 12 пентаэритрита, проводят этерификацию, в результате чего получают высококачеств. высыхающее масло. Ю. Ермаков

69299 П. **Лакировальная машина. Шефер** (Coating machine. Schaefer Charles F.). Пат. США 2774330, 18.12.56

Патентуется валковая машина для нанесения методом накатки лаков и красок, содержащих летучие р-рители, на эластичные материалы в рулонах, отличающихся от обычных машин наличием герметичного резервуара, подающего лак на валики и связанного с насосом для возвращения неиспользованного лака. Это позволяет снизить до минимума потери р-рителей и соблюдать постоянную вязкость лака. Все приспособления легко демонтируются и монтируются, что облегчает очистку. Приведены описание и схемы. К. Беляева

69300 П. **Способ получения покрытий и рисунков на полиэтилене. Герлих** (Verfahren zur Herstellung von Überzügen und Drucken auf Äthylenpolymerisaten. Gerlich Hans) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 942795, 9.05.56

Прочные покрытия, рисунки и т. п. на поверхности из полиэтилена или из смеси полиэтилена с полимерами других углеводородов получают нанесением р-ров поливинилхлорида, смол и пластификаторов. Напр., 15 вес. ч. сополимера 80% винилхлорида и 20% винилизобутилового эфира и 15 вес. ч. алкидной смолы из 42% глицерофталата и 58% рицинолевой к-ты растворяют в толуоле и получают прозрачный лак, который дает прочные и эластичные покрытия на полиэтилене. К лаку можно добавить пигменты (напр., Fe_2O_3, TiO_2) или растворимые красители. М. Альбам

69301 П. **Метод получения воска в виде стружек для натирания полов** (Verfahren zur Herstellung eines streufähigen Bohnerwachses) [Josef Schnitzenbaumer und Magdalena Böhnke. geb. Steinhage]. Пат. ФРГ 926507, 18.04.55

Метод получения улучшенного воска (I) в виде стружек для натирания полов заключается в нагревании твердого I до 200—400° с последующим введением мягкого I, льняного масла, олифы или янтарного лака, глицерина и р-рителей. После сплавления полученной смеси и охлаждения ее превращают в стружки распылением под давл. 4 *атм*. К. Беляева

69302 П. **Продукт для улучшения растекаемости печатных красок.** (Produit destiné à augmenter la fluidité des encres d'mprimerie) [Soc. des Encres Françaises d'Imprimerie]. Франц. пат. 1124123, 4.10.56

Продукт состоит (в вес. ч.) из 10 льняного масла, 20 веретенного масла, 21 керосина, 5 вазелинового масла, 0,45 петр. эфира, 0,45 нитробензола, 0,5 нафтената кобальта, 0,45 бутилового спирта. Добавляется к краскам в кол-ве 2—5%, в зависимости от заданной вязкости. Н. Аграненко

69303 П. **Смачивающий состав, стимулирующий высыхание типографской краски при плоской печати. Хосогава Ясуо** [Тоё инки сэйдзо кабусики кайся]. Японск. пат. 5114, 25.07.55

Водный р-р сушащего агента Pb-ацетата и лед. CH_3COOH смешивают с уже известным составом, в который главным компонентом входит фосфорная к-та. Полученной смесью во время печатания смачивают поверхность, чем стимулируют действие сиккатива, находящегося в типографской краске. Пример. Приготовляют р-р, содержащий (в ч.): Pb-ацетата 20, воды 78, CH_3COOH 2 (Pb-ацетат можно заменить ацетатом Co и Mn или $COCl_2$). Смешивают 100 *см*³ этого р-ра с 5 *см*³ упомянутого состава. При соотношении — типографская краска : сиккатив в краске : патентуемое средство = 100 : 10 : 20, пленка образуется через 10 час. (вместо 12 час. по старому методу) при 25°. А. Фрадкин

См. также: Обзоры: меламиновые смолы 69164; полиэфирные смолы 69159; непрерывные процессы произ-ва смол 69137; фенольные смолы 69219; отверждение полиэфирных смол 69160; термомеханич. св-ва эпоксидных смол 69592; каталитическая изомеризация льняного масла 68837; быстрое определение йодного числа 68839; химстойкость пластмасс 69142; антикоррозионные покрытия 67846—67848; защита стальных конструкций в морской атмосфере 67814; заболеваемость в химич. произ-вах 67932. ИК-спектроскопия для поверхностных покрытий 66561.

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

69304. **Латексная губка на выставке в Милане. Янг** (Latex foam at the Triennale di Milano. Young Dennis), Rubber Developm., 1957, **10**, № 3, 66—73 (англ.)

Применение латексной губки для мебели. (По материалам Всемирной выставки в Милане). И. Шмурак

69305. **Строительство завода синтетического каучука фирмы Buna-Werke Hüls. Бауман** (La future usine de caoutchouc synthétique de la Buna-Werke Hüls. Baumann Paul), Rev. gén. caoutchouc, 1957, **34**, № 12, 1207, 1208, 1209, 1210, 1212—1215 (франц.; рез. англ., нем., исп., итал.)

Технические и экономич. данные о новом з-де в Марле (ФРГ). З-д будет выпускать в 1 год 45 000 *т* бутадиенстирольного каучука низкотемпературной полимеризации. Р. Беркович

69306. **Определение молекулярного веса низкотемпературного бутилкаучука. Чэн Жун-ши, Хэ Чжи-жуй, У И-сэнь,** Гаофэньцза тунсюнь, 1957, **1**, № **4**, 236—238 (кит.)

Исследовали бутилкаучуки, полимеризованные при низкой т-ре, с разной степенью конверсии. Мол. вес определяли по вязкости бензольного р-ра каучука. У каучука с высокой степенью конверсии распреде-

ление веса довольно равномерное, без резкого максимума; у каучука с низкой степенью конверсии картина обратная. Ван Ман-Ся

69307. **Рецептура резины из бутилкаучука с малым остаточным сжатием. Прендергаст** (Compounding butyl rubber for resistance to compression set. Prendergast John J.), Planter, 1957, **33**, № 12, 780—784 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 27174

69308. **Полиуретан VC — существенно структурированный эластомер. Шолленбергер, Скотт, Мур** (Polyurethane VC, a virtually cross-linked elastomer. Schollenberger C. S., Scott H., Moore G. R.), Rubber World, 1958, **137**, № 4, 549—555 (англ.)

Линейный полимер, полученный из дифенилметан-*n,n'*-диизоцианата, адипиновой к-ты и 1,4-бутандиола, термопластичен, полностью растворим в тетрагидрофуране, диоксане, циклогексаноне и диметилформамиде, сопротивление разрыву (СР) 490 *кГ/см*^{2} при $\sim$25°, относительное удлинение 550%, среднечисленный мол. в. 36 000. Применяется в невулканизованном виде, обнаруживая все свойства трехмерных структур. Стоек к действию бензина, углеводородных масел и воды. При естественном старении СР падает вдвое в течение месяца, мало меняясь в дальнейшем, наблюдается появление поверхностных трещин. При этом с помощью ИК- и УФ-спектров в полимере обнаружили уменьшение кол-ва ароматики, уретановых и некоторых эфирных групп, образование хинон-амидных структур. Естественное старение замедляется сажами (EPC, HAF, SRF, MT, ISAF, FF, FEF и MPC), сильнее всего сажей Wyex и меньше всего сажами MT и Thermax. 1 вес. ч. сажи EPC, замедляя падение СР, не устраняет образования поверхностных трещин, 10 вес. ч. сажи вызывает некоторое повышение СР при естественном старении, устраняя образование трещин. Обычные антиоксиданты и антиозонанты, уменьшая падение СР при старении, не устраняют поверхностного растрескивания. В-ва, поглощающие УФ-лучи, устраняют также образование поверхностных трещин. В. Кулезнев

69309. **Новости резиновой и пластмассовой промышленности США. Вулф** (News of the US rubber and plastics industries. Wolf Ralph F.), Rubber J. and Internat. Plast., 1958, **134**, № 7, 260—261, 264 (англ.)

Для транспортировки и хранения авиационного горючего, содержащего до 40% ароматики, и других жидкостей, напр. жидких удобрений и инсектицидов, воды и т. п., по пересеченной местности, пескам, болотам и глубокому снегу предложены резиновые баки, имеющие форму шины с грунтозацепами. Диаметр этих баков 1,52 *м*, ширина 1,07 *м*, и емк. 1860 *л*. Баки монтируются попарно на трубчатых осях с гидравлич. тормозами, подшипниками и втулками, обеспечивающими легкую замену баков. Кол-во одновременно транспортируемых баков зависит от мощности тягача; в настоящее время используется вездеходный тягач для 10 баков. Эксплуатация баков может производиться при т-рах от —54 до +52° (транспортировка) и от —62 до +71° (хранение). Железная руда от одной из открытых разработок в Индии будет транспортироваться по резиновому транспортеру длиной 3,2 *км*. Постройка транспортера и всего вспомогательного оборудования должна быть закончена в декабре 1959 г. В ближайшее время ожидается резкое увеличение произ-ва полиуретановых пен, которое достигнет в 1960 г. ориентировочно 45 000—53 000 *т*. Такие пены обладают приблизительно втрое меньшим уд. весом, чем резиновые; стоимость их будет значительно снижена благодаря замене дорогих сложных эфиров простыми эфирами. В конце 1957 г. объявлено о выпуске серии полимеров сложных эфиров жирных к-т, приблизительно такой же стоимости; пены, приготовленные из димеров этих соединений, обладают меньшей плотностью, чем полиуретановые при одинаковых эксплуатационных свойствах. Полипропилен, изготовляемый с применением катализаторов типа Циглера, имеет уд. в. 0,910 и превосходит полиэтилен по сопротивлению разрыву, ударной прочности, твердости, упругости, и теплостойкости, не уступает ему по эластичности при низких т-рах. Полипропилен обладает высокими диэлектрич. свойствами, водостойкостью и сопротивлением действию масел, смазок и обычных к-т. Он может применяться для изготовления медицинских инструментов, кожухов для различных аппаратов, бутылей, труб для горячей воды, рулевых колес и т. п. Ю. Дубинкер

69310. **Различные ингредиенты.**— (Ingrédients divers.—), Rev. gén. caoutchouc, 1958, **35**, № 1, 33, 35 (франц.)

Приведены данные по влиянию различных саж на электропроводность резин и на теплообразование при смешении. Р. Беркович

69311. **Химия пластмасс. Натуральный каучук, его строение и сущность пластических свойств. Бидербик** (Chemie der Kunststoffe. Naturkautschuk, seine Struktur und das Wesen der plastischen Eigenschaften. Biederbick Karlheinz), Maschinenmarkt, 1958, **64**, № 7, 7—11 (нем.)

Популярная статья. М. М.

69312. **Эластичность каучука. Маллинс** (The elasticity of rubber. Mullins Leonard), New Scientist, 1957, **2**, № 50, 27—29; Planter, 1957, **33**, № 12, 804—806 (англ.)

Популярная статья. Л. Золотаревская

69313. **Применение румынской газовой сажи в резиновой промышленности. Куцуди, Мунтяну** (Contribution au problème de l'utilisation du noir de fumée de fourneau roumain dans l'industrie du caoutchouc. Cutzudi Spiridon, Munteanu Galaction), Ind. plast. mod., 1958, **10**, № 1, 49—50, 53—55 (франц.)

Румынские газовые сажи, разработанные в последние годы на основе CH_4, хорошо диспергируются в НК, буна S-3 и пербунане, повышают сопротивление разрыву, эластичность и другие свойства шинных резин. Сажа R 300 не уступает американским сажам SRF, сажа R 250 равноценна по активности полуактивным сажам. Они близки по pH, физ.-хим. свойствам, адсорбции фенола и масел, хотя содержат несколько повышенное кол-во золы (0,6%). Ю. Марголина

69314. **Исследование процесса скоростного смешения в резиносмесителе 3А. Бебрис К. Д., Вересотская Н. В., Жеребцов А. Н., Новиков М. И.,** Каучук и резина, 1958, № 1, 13—20

Для исследования интенсификации смешения был модернизирован резиносмеситель 3А. Скорость вращения роторов была увеличена с 28,4/32,1 до 57,2/64,6 об/мин., установлен мотор мощностью 195 *квт* (вместо 100 *квт*), увеличено давление верхнего затвора на смесь до 4,6 *кГ/см*^{2} путем установки цилиндра диам. 370 *мм* и усилены охлаждение и смазка. В первой стадии продолжительность смешения уменьшается более, чем в 3 раза по сравнению со смешением в обычном смесителе. Повышение давления верхнего затвора позволяет загружать все ингредиенты в смесительную камеру в начале цикла, вследствие чего сразу же начинается интенсивное смешение, и увеличить объем заполнения камеры до 55,6 *л* (вместо 45 *л*), что способствует улучшению диспергирования ингредиентов в каучуке. При этом потребляемая мощность, особенно в начале цикла, возрастает обратно пропорционально сокращению продолжительности смешения при постоянном качестве смеси. Двухста-

дийные режимы смешения позволяют повысить качество смесей и улучшить организацию произ-ва, а именно сосредоточить все смесители первой стадии в отдельном помещении для изготовления сажевых смесей, а смесители второй стадии перенести непосредственно к оборудованию, на котором производится дальнейшая обработка смесей. Модернизированный смеситель позволяет также эффективно пластицировать НК, особенно в присутствии ускорителей. Напр., в присутствии 0,6 вес. ч. альтакса и 0,2 вес. ч. дифенилгуанидина на 100 вес. ч. каучука, пластичность 0,45 по Карреру достигается через 3 мин. обработки при 145°. Ю. Дубинкер

69315. **Термические проблемы при вулканизации каучука. V. Практический метод оценки температуры в любой точке цилиндрического резинового изделия. Кубота, Гоми** (Kubota T., Gomi M.), Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1957, **30**, № 7, 503—506, 569 (японск.; рез. англ.)

Предложен метод расчетного определения зависимости т-ры от времени в любой точке объема массивного цилиндра круглого сечения бесконечной длины или эквивалентного ему короткого цилиндра с изолированными от теплопередачи торцами. Метод основан на решении основного ур-ния теплопередачи, записанного в цилиндрич. координатах. $\partial\Theta/\partial t = \alpha(\partial^2\Theta/\partial\gamma^2 + 1/\gamma \cdot \partial\Theta/\partial\gamma)$. (1). Решение этого ур-ния может быть записано в форме: $\Theta(p,q) = (\Theta_a - \Theta')F(p,q) \pm \Theta'$. (2) Здесь $p = r/a$; $q = \alpha t/a^2$ и $\alpha = k/c\varrho$, a — радиус цилиндра; r — радиус выбранной точки; k — коэф. теплопроводности, c — уд. теплоемкость; ϱ — плотность, t — время; Θ' — начальная т-ра цилиндра, Θ_a — т-ра окружающей среды, в которую цилиндр переносится практически мгновенно и которая во все последующее время остается неизменной. Определив вид функции $F(p,q)$ с помощью номограммы, легко рассчитать зависимость Θ—t для выбранной точки цилиндра. Часть IV см. РЖХим, 1957, 49409. Р. Торнер

69316. **GR-S, стабилизованный полигардом. Петерс** (Les GR-S stabilisés au polygard. Peters B.), Rev. gén. caoutchouc, 1957, **34**, № 12, 1233—1246, 1207, 1208, 1209, 1210 (франц.; рез. англ., нем., исп., итал.)

Полигард (I) представляет собой смесь арилалкилфосфитов общей ф-лы RC_6H_4OP или $RC_6H_4OP(OH)_2$, где R — алкил, содержащий $\leqslant 8$ атомов С. I — светло-желтая жидкость, вязкая при 20°, подвижная при 50°, уд. в. 0,99, растворимая в органич. р-рителях, нетоксичная, без запаха, не выцветающая и не выпотевающая на резине. I дает возможность выпускать GR-S, а также нитрильные каучуки и поливинилхлорид различных оттенков; улучшает технологич. свойства полимера вследствие отсутствия осмоления и гелеобразования и улучшает старение вулканизатов. Обычная дозировка 1,25—1,5 вес. ч. I на 100 вес. ч. каучука. I применяют в кабельной, обувной, шинной пром-сти. I позволяет получать светлые резины. Ю. Марголина

69317. **Выбор внутреннего давления в автомобильной шине. Гуслицер Р., Лохина П., Цукерберг С.**, Автомоб. транспорт, 1958, № 1, 10—12

69318. **Латексно-сажевые составы для пропитки шинного корда. Узина Р. В., Достян М. С., Гусева В. И., Калинина А. А.**, Каучук и резина, 1957, № 12, 11—18

Введение водн. дисперсии (Д) канальной сажи (С), приготовленной на колл. мельнице (диспергатор — лейканол), в латексные пропиточные составы (ЛПС) существенно повышает прочность связи (ПС) хлопкового, вискозного и капронового корда с резинами из СК и НК. С увеличением дозировки С в латексно-казеиновом и латексно-резорцинформальдегидном пропиточных составах повышаются модули пленок адгезива и ПС. Изъятие фенолоспиртов из сажевого ЛПС, содержащего казеин, ухудшает ПС и физ.-мех. свойства пленок адгезива. Преимущество сажевых ЛПС подтверждено станочными и эксплуатационными испытаниями шин. Повышение ПС при введении С в ЛПС связано с повышением физ.-мех. свойств пленок адгезива и увеличением поверхности корда за счет шероховатой специфич. формы частиц С. На ПС, сообщаемую сажевыми ЛПС, резко влияет степень дисперсности сажевых агломератов, которую определяет число пропусков Д через мельницу, время хранения Д и порядок введения ингредиентов в ЛПС. Для достижения оптимальной ПС необходимы 4 пропуска, после чего ПС и средний размер агломератов не изменяются. С увеличением времени хранения Д ПС снижается из-за образования тиксотропных структур, обусловливающих укрупнение агломератов (через 10 суток хранения ПС снижается вдвое). При введении С в ЛПС с казеином С вводят перед казеином, в противном случае происходит образование крупных агломератов и астабилизация системы. И. Шмурак

69319. **Некоторые вопросы разработки бескамерных шин. Левин С. Л., Цукерберг С. М.**, Каучук и резина, 1957, № 11, 9—15

Разработана конструкция шины 6.00—16 с бортами, обеспечивающими плотную посадку на обод и некоторую конц-ию давлений по основанию борта, пятке и около верхней закраины обода для создания герметичности. Для герметичной посадки грузовых шин полки ободов делаются конич. Уменьшение газопроницаемости бескамерных шин достигается применением слоев из резины на бутилкаучуке, позволяющей снизить максим. давление воздуха, проникающего в каркас до 1,0—1,5 *ат* (вместо 2,5—3,0 *ат*), что способствует повышению их ходимости. Снижение давления воздуха в каркасе достигается также применением спец. дренажной системы. Для дальнейшего повышения ходимости существенное значение имеет повышение прочности связи между деталями бескамерных шин. Ю. Дубинкер

69320. **Сравнительное изучение применения сосновой смолы и конопляного масла для изготовления регенерата для подошв. Ли Сюй-чжоу**, Хуасюэ шицзе, 1957, № 12, 540—542 (кит.)

Регенерат для подошв с применением конопляного масла требует меньше масла, меньше времени девулканизации и обладает лучшей шприцуемостью. По физ.-мех. свойствам. особенно по сопротивлению разрыву и относительному удлинению, значительно уступает регенерату с применением сосновой смолы. Оптимальное кол-во сосновой смолы 8%, время девулканизации при этом 16 час. Ван Мань-ся

69321. **О механизме потери герметичности и расчетах устойчивости резиновых прокладок при уплотнении жидких тел. Бартенев Г. М., Лепетов В. А., Новиков В. И.** Тр. Н.-и. ин-та резин. пром-сти, 1957, сб. 4, 105—124

Рассмотрен механизм потери герметичности резиновыми уплотнительными прокладками, работающими в неподвижных соединениях. Экспериментально показано, что величина допустимого, с точки зрения сохранения герметичности, гидравлич. давления определяется величиной силы трения на опорных поверхностях прокладки. Приведены приближенные ф-лы для инженерного расчета прокладок, установленных в седлах клапанов и фланцевых соединениях. Р. Торнер

69322 К. **Английские ингредиенты для резиновых смесей. Сост. Вильсон** (British compounding ingredients for rubber. Compl. Wilson Brian J. Cambridge, 1958, XX, 528 pp., ill., 60 sh.) (англ.)

69323 К. Эбонит; его природа, свойства и получение. Скотт (Ebonite: its nature, properties and compounding. Scott John Richard. London, Maclaren, 1958, ix, 293 pp., ill., 50 sh.) (англ.)

69324 П. Способ получения формовых изделий коагуляцией латекса. Вейккель (Verfahren zur Herstellung von geformten Gegenständen durch Koagulieren von Kautschukmilch. Weickel Friedrich T.) [Georg Börner Kautschukwerk]. Пат. ФРГ 1006145, 19.09.57

Латекс (Л) коагулируют водн. дисперсией резината металла (Р), предпочтительнее резината Zn. Р может быть образован в Л введением туда дисперсии канифоли и окиси (или гидроокиси) металла. Для управления коагуляцией в Л вводят амин с высокой константой электролитич. диссоциации. При изготовлении губки Р вводят во вспененный Л. Дисперсию канифоли вводят в Л до вспенивания, а окись (или гидроокись) металла — после вспенивания. Пример. 166 *г* 60%-ного концентрата натурального Л, куда введена вулканизирующая группа, смешивают с водн. дисперсией, содержащей 25 *г* канифоли и 4 *г* ZnO, и вливают в форму. Через 5 мин. начинается желатинирование, а через 10 мин. образуется компактный коагулюм, который удаляют из формы. И. Шмурак

69325 П. Получение изделий из натурального или синтетического каучука. Уоррен (Production of natural or synthetic rubber articles. Warren Frederick William) [Dunlop Rubber Co. Ltd]. Англ. пат. 741395, 30.11.55

Натуральный или синтетич. латекс непрерывно смешивают с сенсибилизатором при т-ре ниже т-ры желатинирования. Сенсибилизованную смесь формуют, желатинируют и вулканизуют. Пример. Смесь, содержащую 35—40% S (на сухой каучук), непрерывно смешивают в скоростном смесителе с 2%-ным р-ром $(HCOO)_2Ca$. Отношение их объемов $\sim$ **3 : 1**. Смесь подают на транспортер, разравнивают ее ножом до требуемой толщины, желатинируют в камере при 80°, закатывают в рулон с прокладкой и вулканизуют горячей водой или насыщ. паром. Горячий эбонит сматывают с рулона, обрезают, профилируют, пропуская через рифленые валки, и разрезают на куски требуемого размера. И. Шмурак

69326 П. Способ получения твердой латексной губки. Пинацци, Шерита (Procédé de préparation à partir de latex, de masses de caoutchouc alvéolaire rigidifiées. Pinazzi C., Cheritat R.) [Soc. Auxiliaire de l'Institut Français du Caoutchouc]. Франц. пат. 1129553, 23.01.57

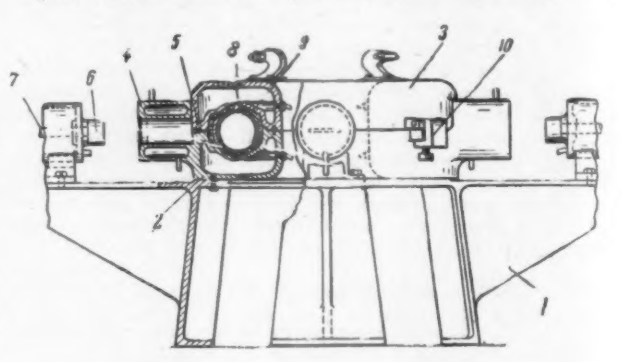
В натуральный или синтетич. латекс вводят 5—50% водорастворимых меламино-, мочевино-, тиомочевино-, меламиномочевино-, меламинотиомочевино-, меламиноглиоксаль-, мочевиноглиоксаль-, тиомочевиноглиоксаль-, меламинорезорцино-, меламинофенол-, дициан-амидо-, меламинодицианамидоформальдегидных смол в состоянии предконденсации. Смолы легко смешиваются с латексами, не вызывают коагуляции или флоккуляции. Степень придаваемой ими твердости зависит от мол. соотношений компонентов, pH и поверхностного натяжения смолы. Пример. 126 *г* меламина, 129 *г* 35%-ного формальдегида, 2 *мл* 1 н. NaOH и 56 *г* воды кипятят 30 мин., доводят до pH 9,5 и поверхностного натяжения $\sim$30 *дн/см*. Смолу вводят в латекс, содержащий 4 вес. ч. 10% олеата K и 2 вес. ч. казеина, смесь вспенивают, вводят дисперсию вулканизующих и желатинирующих агентов и вулканизуют в форме. Ю. Марголина

69327 П. Способ термического склеивания пленок из гидрохлорида каучука. Вон (Method of thermally sealing rubber hydrochloride films. Vaughan Paul J.) [The Goodyear Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2782140, 19.02.57

Запечатывание пакета из пластичной пленки (П) гидрохлорида каучука осуществляется путем вытягивания плотно сжатых слоев пакета до разрыва. Пластичность П обеспечивается введением в состав ее (в вес. ч.) 10—40 пластификатора на 100 каучука (напр., 10 бутилстеарата или 15 дибутилсебацината и 15 2-этилциклогексилдифенилфосфата или 20 дибутилсебацината и 20 диизобутиладипата), при этом герметизация пакета производится при 20°. Подогрев П в процессе запечатывания пакетов исключает необходимость в применении пластификаторов. Л. Золотаревская

69328 П. Аппарат для наложения протектора на каркас покрышки. Корсон (Apparatus for applying tread rubebr to tire carcasses. Corson William G.). Пат. США 2744290, 8.05.56

Вместо обычно принятого способа наложения шприцованной или каландрованной и нарезанной заготовки протектора на резинотканевый каркас на сборочных станках в патентуемом процессе наложение протектора осуществляется непосредственно в форме вулканизатора методом литья под давлением. Одновременно патентуется индивидуальный вулканизатор, предназначенный для вулканизации покрышек, изго-



тавливаемых по этому способу. Вулканизатор состоит из станины *1*, на столе которой горизонтально закреплена неподвижная нижняя часть формы *2*. Верхняя часть формы *3* может подниматься посредством не изображенного на рисунке приспособления и открывать доступ во внутреннюю полость вулканизатора. По окружности формы равномерно расположены 4 литьевых камеры *4*, сообщающихся литьевым каналом *5* с внутренней полостью формы. Против каждой литьевой камеры установлен свой литьевой плунжер *6*, закрепленный на штоке гидравлич. цилиндра *7*. Во внутреннюю полость вулканизатора закладывают подготовленный каркас покрышки с заложенной внутрь варочной камерой *9*. Вулканизатор закрывают и верхнюю часть формы скрепляют с нижней винтовыми зажимами *10*. Затем прогретые цилиндрич. заготовки протекторной смеси закладывают в литьевые камеры и по команде гидравлич. реле плунжеры литьевых головок входят в литьевые камеры и нагнетают смесь в пространство между поверхностью камеры и внутренней стенкой формы. Форма обогревается паром через каналы в нижней и верхней частях формы. Способ применим для новых и ремонтируемых покрышек. Р. Торнер

См. также: Привитые полимеры, образование поперечных связей у каучуков 69144. Ответвления в привитых сополимерах 69606. Сетки из ориентированных цепей НК 69585. Сажа 68740. **Антиоксиданты** 68375.

Резины для закрывания сосудов с инъекционными р-рами 64448. Приклеивание резиновой подошвы к кожаной 69559.

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *В. А. Деревицкая*

69329. **К вопросу о потерях диметилформамида при регенерации его из водных прядильных растворов полиакрилонитрила. Телч, Добо** (Zur Frage des Verlustes an Dimethylformamid bei seiner Regenerierung aus wäßrigen Polyacrylnitril — Spinnflüssigkeiten. Telcs Ivan, Dobo Janos), Faserforsch. und Textiltechn., 1958, 9, № 2, 55—60 (нем.; рез. русск., англ.)

Рассмотрены два метода регенерации диметилформамида (I) экстракцией I хлороформом (II) и отгонкой воды из водн. р-ров I. Определено распределение I между водой и II, для чего построена фазовая диаграмма системы I — H_2O — $CHCl_3$. Условия экстракции II оказались непригодными, особенно учитывая стоимость последнего. Исследовано разложение I в водн. смесях различного состава при 100°, при т-ре кипения (атмосферное давление) и разб. водн. р-ров I, содержащих H_2SO_4, при кипении. При 100° гидролиз I происходит медленно. Скорость разложения максимальна для 15 мол.% р-ра I. Скорость гидролиза при кипячении р-ра при атмосферном давлении возрастает с конц-ией I. В присутствии H_2SO_4 начальная скорость гидролиза I повышается, однако в дальнейшем она приближается к значению, получаемому для водн. р-ров. При проведении быстрой вакуумной отгонки воды разложение I может быть значительно снижено. С. Зеликман

69330. **Об ускоренном методе определения средней степени полимеризации отбеленной целлюлозы путем ксантогенирования в эмульсии по Яйме — Велму. Яйме, Вейденмюллер** (Über ein abgekürztes Verfahren zur Bestimmung des Durchschnittspolymerisationsgrades (DP) von gebleichten Zellstoffen mittels Emulsionsxanthogenierung nach Jayme — Wellm. Jayme Georg, Weidenmüller Jürgen), Das Papier, 1958, 12, № 1—2, 10—13 (нем.; рез. англ., франц.)

Разработан ускоренный метод определения средней степени полимеризации (СП), за счет сокращения времени ксантогенирования в эмульсии, с высокой точностью результатов. Установлено, что отбеленная технич. целлюлоза, сульфитная и сульфатная с СП < 800 полностью растворима после ксантогенирования в течение одного часа. Определение СП по указанному методу требует ~ 4 час. Д. Кантер

69331. **Влияние коагуляционных ванн на процесс деформации изотропных модельных нитей из целлюлозных гелей. Кларе Герман,** Текстильн. пром-сть, 1958, № 1, 61—64

Изучалось влияние H_2SO_4 и сульфатов NH_4, Na, Zn и Mg как компонентов коагуляционной ванны на способность к деформациям модельных изотропных нитей из ксантогената целлюлозы и гидратцеллюлозы. Применен разработанный и описанный Германсом методом оценки процесса вытяжки по эластич. доле деформации с построением соответствующих диаграмм. Установлено, что с повышением конц-ии целлюлозы в вискозе плотность геля модельной нити увеличивается, а эластич. деформация уменьшается. При коагуляции р-ром $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl или $(NH_2)_2CO_3$, а также в результате последующего разложения полученной ксантогенатной нити H_2SO_4 или соляной к-той, т. е. с изменением аниона, эластич. доля деформации остается постоянной. Сформованные на ванне с $(NH_4)_2SO_4$ с добавкой $ZnSO_4$ или Mg_2SO_4, равно как и подвергнутые последующей обработке этими солями ксантогенатные нити имеют более уплотненную структуру и обладают меньшим эластич. удлинением. Специфич. действие $ZnSO_4$ в процессе прядения вискозного волокна давно известно и может быть объяснено образованием Zn-соли ксантогената целлюлозы на волокне, что обеспечивает благоприятные условия процесса регенерации гидратцеллюлозы. Р. Нейман

69332. **Значение нитеобразовательной вытяжки. Виллемсон Х. И.,** Текстильная промышленность, 1958, № 1, 18—19

Построена номограмма, позволяющая определять нитеобразовательную вытяжку при формовании вискозного волокна в зависимости от содержания α-целлюлозы в вискозном р-ре и диаметра нитеобразователя. Номограмма позволяет также определить при заданных параметрах оптимальную величину диаметра отверстия нитеобразователя в зависимости от величины нитеобразовательной вытяжки. А. Роговина

69333. **Титрование сероводорода и сульфидов органическими соединениями ртути. Вронский, Филипп** (Zur Titration von Schwefelwasserstoff und von Sulfiden mit organischen Quecksilberverbindungen. Wronski Mieczyslaw, Philipp Burkart), Faserforsch. und Textiltechn., 1958, 9, № 1, 36—37 (нем.)

Опубликованный ранее метод, основанный на колич. осаждении соединений S, содержащих SH-группу, органич. соединениями ртути, предлагается применять для контроля целлюлозного и вискозного произ-в. Описан ход колич. определения растворенных сульфидов путем титрования точно приготовленным р-ром окси-Hg-бензойной к-ты с индикатором тиофлуоресцеином. Присутствие йодида, сульфита, роданида и хлорида не влияет на результаты, но цианид, тиосульфат и ксантогенат мешают титрованию. В случае анализа окрашенных черных щелоков полученные результаты вполне совпадают с данными комплексометрич. способа. Метод применим для определения H_2S в воздухе и отходящих газах. Приводится описание соответствующего хода анализа и примерный расчет. Р. Нейман

69334. **Об эластичности волокон из поливинилового спирта и его производных. Танабэ, Ябэ, Моримото, Кавабэ** (Tanabe Kenichi, Yabe Hisashige, Morimoto Osamu, Kawabe Yotaro), Сэнъи гаккайси, Sen-i gakkaishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan, 1957, 13, № 11, 750—755 (японск.; рез. англ.)

Определялась эластичность волокон с различной степенью вытяжки, в зависимости от времени нагружения и отдыха и величины нагрузки волокна в процессе отдыха. Работа проводилась на волокнах из поливинилового спирта и его производных, натуральном шелке, вискозном шелке, ацетатном волокне и перлоне L. На основе кривой эластичность — растяжение эти волокна разделены на 3 группы: с поперечными связями (тип. I), с боковыми цепями (тип II) и со стерич. препятствиями (тип III). Волокна из поливинилового спирта, до и после горячей обработки, а также обработанные терефталевой к-той, и перлон L отнесены к типу I. Волокна, обработанные CH_2O, масляным и нонановым альдегидами,— к типу II; волокна, обработанные бензальдегидом, ацетатное волокно, натуральный шелк и вискозное волокно — к типу III. У волокон типа I эластичность при больших растяжениях выше, чем при малых, за исключением весьма малых времен нагружения. В волокнах типа III эластичность почти не зависит от величины

растяжения и мало зависит от величины нагрузки в процессе отдыха и продолжительности нагружения. Поведение волокон типа II является промежуточным, но влияние нагрузки в процессе отдыха на эластичность волокна в этом случае проявляется наиболее резко. А. Роговина

69335. **Волокно волькрилон (тип 2), его свойства, переработка и области применения. Рудольф** (Wolcrylonfaser Typ 2, ihre Eigenschaften, Verarbeitung und Einsatzmöglichkeiten. Rudolph Lothar), Dtsch. Textiltechn., 1958, 8, № 1, 4—6 (нем.)

Подробно описаны технологич. и физ. свойства волокна волькрилон (В), сопоставлены свойства В, с улучшенным волокном типа В2. Указаны различные авиважные препараты, улучшающие процесс прядения В. Из-за плохой сцепляемости переработка В2 в чистом виде затруднена. Применяют В в смеси с штапелем и шерстью. Приведены физ.-мех. показатели пряжи, полученной из чистого В и в смеси с волокном вистра. Указаны области применения В для технич. и текстильных изделий. С. Зеликман

69336. **Изучение искусственных вискозных волокон под микроскопом при помощи тонких — в 1 μ срезов. Зеттеле** (Mikroskopisches Studium von Viscose-Rayonne mittels 1 μ-Dünnschnitten. Settele Walter G.), Textil-Rundschau, 1958, **13**, № 3, 153—159 (нем.; рез. англ., франц.)

Разработана и описана новейшая техника приготовления срезов толщиной 1 μ с применением ультрамикротома и полиметакриловых эфиров, вместо парафина, для скрепления пучка волокон. На вискозном волокне проведены сравнительные исследования срезов толщиной 1 μ и 6 μ, показавшие, что тонкий срез дает более правильное представление о контуре поперечного среза, характере изгибов и полостей, распределении пигментов. Поперечный срез волокна на толстых срезах под микроскопом сильно искажен вследствие возможных небольших перекосов срезов и обнаруживает значительные расхождения с тонким поперечным срезом того же волокна, что подтверждено результатами планиметрич. и особенно курвометрич. замеров. Мелкие поры не видны на обычных срезах толщиной 6—10 μ, или не отличаются от пигментов и случайных загрязнений. Показано, что по форме и величине поперечные срезы на коротком участке в одном и том же волоконце могут значительно различаться, но тем меньше, чем срез более наполнен, т. е. приближается к кругу. Приводится описание способа определения накрашиваемости элементарного волоконца с целью характеристики поперечных срезов с учетом наличия оболочки. Р. Нейман

69337 П. **Способ производства волокон и плоских изделий из поливинилового спирта. Шлак** (Verfahren zur Herstellung von Fasern und Flächengebilden aus wäßrigen Lösungen von Polyvinylalkohol. Schlack Paul) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1010697, 5.12.57

Предлагается способ получения пленок и текстильных волокон прядением водн. р-ров поливинилового спирта или его производных с добавками растворимых в воде линейных полимеров, содержащих аминогруппы с реакционноспособным водородом, в водн., лучше содержащих соли, осадительных ваннах с последующей обработкой полученных изделий при высокой т-ре реакционноспособными карбонильными соединениями, особенно альдегидами или в-вами, отщепляющими альдегиды, в присутствии к-т, или в-в, образующих к-ты. Получаемые изделия вполне устойчивы при кипячении, легко накрашиваются основными и кислотными красителями, обладают хорошими хим. и физ. свойствами. Особенно целесообразен непрерывный процесс произ-ва изделий. Приводится большой перечень соединений и продуктов, применимых для добавки к прядильным р-рам и последующей обработки. Напр., прядильный р-р, содержащий 12% поливинилового спирта, со степенью омыления 98% (вязкость 4%-ного р-ра при 20° 20 *спуаз*) и 12% полиакриламида, продавливают при давл. 4 *ати* через фильеру на 55 отверстий с диам. 0,09 *мм* в нагретый до 55° 45%-ный р-р $(NH_4)_2SO_4$. При длине пути в осадительной ванне 90 *см* нить прядется со скоростью 20 *м* в 1 мин. Промытую на шпуле 20%-ным водн. р-ром NH_4OOCCH_3 нить высушивают, скручивают и вытягивают при 155° на 260% от исходной длины. Непосредственно после вытяжки докрученную дополнительно на веретенах кольцевого ватера нить обрабатывают на эластич. подкладке при цилиндрич. форме намотки в течение 5 час. р-ром, состоящим из 20% NaCl, 5% HCl, 5% CH_2O и 70% воды при постепенном повышении т-ры от 50 до 70°. При этом нить усаживается примерно на 16% относительно исходной длины нити после вытягивания. Нить промывают от к-ты, высушивают еще 20 мин. до 120°. При этом происходит дальнейшее незначительное уменьшение длины. Наконец нить еще усаживается в кипящей воде. Общая усадка достигает примерно 30% относительно длины нити после вытяжки. Если принять тот же режим, но без добавки полиакриламида нить дает более высокую усадку: ~70—80%. Р. Нейман

69338 П. **Способ и аппарат для непрерывного превращения нитей бесконечной длины в штапельное волокно. Престон** (Process and apparatus for converting continuous filamentary material into filaments of staple length. Preston Frederick A.) [Deering Milliken Research Corp.]. Пат. США 2784458, 12.03.57

Обычная резка штапельного жгута не всегда дает удовлетворительные результаты, особенно при использовании термопластичных полимеров. Описаны способ и аппарат для непрерывного разрыва различных волокон: вискозного, ацетатного, найлона, терилена, орлона, виньона и др. Штапельный жгут в определенных местах обрабатывают в-вами, вызывающими набухание или пластификацию, и подвергают вытяжке на 5—25% в случае применения вискозного, ацетатного или предварительно вытянутых синтетич. волокон или на 200—400% в случае применения невытянутых синтетич. волокон. Одновременно жгут сушат при 25—250°. После этого жгут подвергают вторичной, разрывной вытяжке в 5—200 раз на пути 0,3—3,0 *м* при 25—125° и при поперечных колебательных движениях 10—2000 циклов/сек с амплитудой колебаний 0,12—6,25 *мм*. Можно подвергать жгут разрывной вытяжке также без колебательных движений волокон, но при т-ре 125—250°. Приведены примеры получения штапельного волокна найлон и схема установки. А. Пакшвер

69339 П. **Метод получения тонких, мягких, рыхлых, легко впитывающих волокнистых материалов с низкой плотностью. Осборн** (Verfahren zur Herstellung von dünnen, weichen, saugfähigen, porösen Faserstoffbah nen geringer Dichte. Osborne Fay Herman) [C. H. Dexter & Sons, Ins.]. Пат. ФРГ 964921, 29.05.57

Метод получения указанных материалов из очень разб. водн. суспензий неразмолотых синтетич. волокон и производных целлюлозы (длина волокна 6 *мм*) состоит в следующем. К водн. суспензиям добавляют натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы (I), которая частично переходит в р-р, а частично остается в виде геля. 1 ч. I прибавляют к 3—25 вес. ч. искусств. волокна. После отделения воды на ситах частички геля

I удерживаются скрещенными участками волокна и тем самым связывают их между собой. Суспензия содержит от 5000 до 10 000 ч. воды на 1 ч. искусств. волокна, напр. вискозного шелка. На 100 ч. волокна вводят $\geqslant$ 3,75 ч. растворимой в воде I и 1,25—10 ч. нерастворимой I, образующей гель. При использовании сита с 16 000 *отв/см²* остается от 2 до 25% I в расчете на сухое в-во. Степень замещения I колеблется от 0,3 до 0,75; I содержит 2—25 вес.% не растворимой в воде фракции, образующей в воде гель. С. Зеликман

См. также: Проникновение паров и жидкостей через полимерные пленки 69575. Структуры кристаллич. полимеров 69577. Рентгенографич. исследования структуры виньона 69578. Кинетика кристаллизации фракционированием полиэтиленадипата 69582. Водородное связывание в полиамидах и полиуретанах 69584. Способность жидкостей к образованию нитей 69590. Ультразвуковая полимеризация акрилонитрила 69608. Полиакрилонитрил и поли-α-метакрилонитрил, действие излучения 69624

ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хованская*

69340. **Целлюлоза и бумага. Ежегодное обозрение. Неперкат** (Pulp and paper. I/EC annual reviews. Nethercut Philip E.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 1, A34—A37 (англ.)

Обзор состояния целлюлозно-бумажной пром-сти за 1957 г. в сопоставлении с 1956 г. и перспектив на ближайшие 1959—1965 гг. Отмечен рост произ-ва полуцеллюлоз, использования отработанных щелоков, коры, применение сульфитных варочных р-ров с аммониевым основанием; полимеров для проклейки; синтетич. волокон, придающих антикоррозийные, термостойкие, противогнилостные и другие свойства. Спец. внимание уделено вопросам организации н.-и. учреждений и спец. образования. Е. Гурвич

69341. **Проблемы производства целлюлозы для искусственного волокна в РНР. Кирмайер** (Probleme care se pun industriei noastre de celuloză pentru fibre artificiale. Kirmaier Gh.), Celuloză şi hîrtie, 1958, 7, № 4, 145—148 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Специфическими вопросами целлюлозно-бумажной пром-сти РНР являются: улучшение качеств целлюлозы из камыша, области ее применения и получение целлюлоз для хим. переработки. Из резюме автора

69342. **Успехи в области производства в Японии целлюлозы для ацетатного волокна. Арисава.** Сипа гикёси, J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind., 1957, 11, № 5, 323—325 (японск.)

69343. **О целлюлозном заводе на Роне как наиболее современном в Европе. Виолетт** (L'usine de la cellulose du Rhone, la plus moderne d'Europe... Violette J. Rev. papiers et cartons, 1957, 20, № 5, 21—24 (франц.)

Описана технология и оборудование вступившего в строй целлюлозного з-да, расположенного вблизи г. Тараскона. Используемое сырье — альфа (эспарто). М. Белецкая

69344. **Исследования и перспективы производства целлюлозы в Конго. Де-Ровер** (Etudes et projets pour la fabrication de pâte de cellulose au Congo. De-Roover M.), Bull. séances. Acad. roy. sci. colon., 1957, 3, № 6, 1231—1245 (франц.)

69345. **Экономика различных методов получения целлюлозы. Дим** (Economics of the various pulping processes. Diehm R. A.), Paper Trade J., 1958, 142, № 10, 50—52, 54 (англ.)

69346. **Способы предгидролиза при получении целлюлозы. Рихтер** (Some aspects of prehydrolysis pulping. Richter George A.), Tappi, 1956, 39, № 4, 193—210 (англ.)

Исследовано влияние условий предгидролиза (ПГ) на выход целлюлозы (Ц), содержание в ней α-Ц и пентозанов (П), белимость и перманганатное число, механические свойства волокна для хвойной и лиственной древесины (сосна, ель, береза, бук, гемлок, дугласова пихта и др.). ПГ проводили водн. обработкой при 100—170° р-рами свободной и связанной (в виде Na_2SO_3) SO_2 и их смесями, р-рами 0,1—20% H_2SO_4 и 0,1% HNO_3 при 100—140°. Изучено также влияние добавок небольших кол-в буферных материалов — NaOH, Na_2S, NH_3, Na_3PO_4 и бутилового спирта в процессе ПГ. Кислотный ПГ проходит при значительно более низкой т-ре, чем водный. При ПГ 0,1% H_2SO_4, HNO_3 или SO_2 снижение содержания П в Ц особенно эффективно проводится р-ром SO_2. Приведены таблицы и графики, позволяющие выбрать оптимальный режим ПГ в зависимости от требований, предъявляемых к Ц, а также режимы последующих варок. М. Шпунтова

69347. **Удаление воздуха из щепы пропариванием без давления. Шмид** (Odstraňovanie vzduchu zo štiepok beztlakovým parenim. Schmied J.), Papír a celulosa, 1958, 13, № 4, 73—77 (словацк.; рез. русск., нем., англ.)

Для хорошей пропитки щепы варочной к-той необходимо полное удаление воздуха из древесины. Исследованы различные методы удаления воздуха (метод *Va-Purge* и пропаривание насыщенным и слегка перегретым паром). Установлено, что метод *Va-Purge* может привести к потере реакционноспособности лигнина (при варке не сульфируется) и к черной варке. Применение пропаривания без давления дает лучшие результаты. Приведены сравнительные результаты по расходу пара и влиянию размера щепы и т. д. Описаны два метода пропаривания без давления, рекомендуемые для промышленного применения. Резюме автора

69348. **Новый способ сушки и упаковки целлюлозы для перевозок водным транспортом. Эберхардт** (An entirely new method for drying and abling pulp for shipment. Eberhardt Lee), Paper Trade J., 1957, 141, № 11, 28—32 (англ.)

Фирмой Bauer Bros Co. разработаны система и оборудование для сушки и упаковки волокнистых масс. Эта система состоит из устройства: для обезвоживания волокнистого материала (ВМ) до содержания 15—20% сухого в-ва (вакуумное оборудование); прессование ВМ (шнекпресс, вальцы и др.), до 40—50% содержания сухого в-ва; разрыхления отпрессованного ВМ (дисковая мельница и молотковая мельница); сушки распушенного ВМ до содержания сухого в-ва 75—95%; прессования сухого ВМ в очень плотные кипы. Приведены описание, схемы, фотографии используемого оборудования. М. Белецкая

69349. **Древесная масса из щепы. Клопов В. М.,** Бум. пром-сть, 1958, № 4, 25—27

Приведена схема произ-ва древесной массы из щепы и дано ее описание. Опыты выработки массы из щепы ели и пихты без предварительной пропитки показали, что можно получить массу удовлетворительного качества, но с несколько пониженной прочностью. Для получения массы, эквивалентной обычной белой древесной массе, необходима пропитка ее р-ром NaOH и Na_2SO_3. Масса из натуральной щепы имеет белизну 55 пунктов по фотовольту, при обработке ее KOH белизна падает до 45 пунктов. А. Хованская

69350. Оснащение приборами производства древесной массы из щепы. Кол, Тодд (Instrumentation of groundwood production from chips. Cole E. J., Todd M.), Paper Trade J., 1957, **141**, № 6, 47 (англ.)

В последние годы в Америке получил развитие способ произ-ва древесной массы из щепы без использования дефибреров (Д), а именно: щепу предварительно обрабатывают водой или р-рами хим. реагентов (для ее размягчения) и размалывают в дисковых рафинерах. Приведена схема произ-ва древесной массы из щепы с применением автоматич. контрольно-регулирующей аппаратурой. М. Белецкая

69351. Рафинирование грубой древесной массы на двухдисковом рафинере. Монтморенси (Refining coarse groundwood with a double-disk refiner. Montmorency W. H. de), Paper Trade J., 1958, **142**, № 7, 23—24 (англ.)

Приведены результаты производственных опытов по рафинированию грубых отходов древесной массы (ДМ) на двухдисковых рафинерах с целью получения продукта, равноценного белой ДМ, при малом расходе энергии. Была получена длинноволокнистая ДМ садкого помола при относительно небольшом расходе энергии. При оценке качества этой ДМ по механич. прочности нашли, что расход энергии был ниже, чем при произ-ве обычной ДМ. Установлено также, что процесс рафинирования отходов идет лучше при низкой конц-ии (2,5—5,0%), нежели при более высокой (8—12%), а степень помола ДМ зависит только от расхода энергии и не зависит от т-ры и конц-ии массы. С. Иванов

69352. Роль целлюлозной промышленности в использовании древесины. Чандлер (The role of the pulpwood industry in forest utilisation and management. Chandler W. G.), Austral. Timber J., 1957, **23**, № 11, 171—175 (англ.)

Использование лесорубочных остатков и отходов деревообрабатывающей пром-сти для произ-ва целлюлозы проводится в Австралии с 1940 г. Отмечается, что для получения продукции удовлетворительного качества сырье должно быть однородно по возрасту и роду древесины. Н. Рудакова

69353. Использование древесины лиственных пород для производства бумаги. Лавист (The use of hardwood for paper manufacturing. Laviste C.), Canad. Pulp and Paper Ind., 1958, **11**, № 3, 24, 26, 28—29, 32, 34, 36, 38 (англ.)

Волокно древесины лиственных пород (ЛД) в 2—3 раза короче волокна древесины хвойных пород (ХД). Для получения бумаги с высокими механич. свойствами нужна смесь волокон различной длины. Целлюлозы (Ц) из ЛД отбеливаются легче, чем Ц из ХД и поэтому легко повреждаются. Отбелку ведут при пониженной конц-ии активного хлора. Древесную массу производят из осиновой и тополевой Д. Некоторые из канадских з-дов 15—20% древесной массы от их общего произ-ва получают из ЛД. Расход энергии увеличивается на 10—15% по сравнению с получением из ХД. Механич. свойства Ц из ЛД ниже таковых Ц из ХД, но при добавлении Ц из ЛД к Ц из ХД в кол-ве до 20% механич. свойства бумаги улучшаются. Сульфитный процесс мало пригоден для переработки ЛД в чистом виде, но из смеси щепы ХД (80%) и ЛД (до 20%) получают сульфитным способом Ц, не отличимую от свойств Ц из одной ХД. Рекомендуются щел. способы получения Ц из ЛД, напр. беленые сульфитные Ц из березы по качеству не уступают беленым сульфитным Ц из ХД. Ц, полученные щел. способом из ЛД, также применяются в смесях с Ц из ХД. Размол Ц из ЛД происходит легче, чем Ц из ХД. Выход полуцеллюлоз из ЛД в зависимости от жесткости применяемой обработки изменяется в широких пределах (до 80% от веса ЛД). При получении полуцеллюлозы большое значение имеет равномерность щепы, модуль при варке 2,5—4,0. При 70%-ном выходе Ц варочный р-р должен содержать до 20% от веса Д Na_2SO_3 и 3% Na_2CO_3. Применение в качестве буфера NaOH ухудшает белизну Ц. Продолжительность варки $\sim$7 час., при увеличении выхода она может сокращаться до 4 час. Давление и т-ра такие же, как при сульфатных варках. Многолетняя проверка показывает, что примерно половина потребности в сульфитной Ц может быть удовлетворена полуцеллюлозой из ЛД. ЛД можно с успехом перерабатывать при помощи холодных р-ров щелочи. А. Закощиков

69354. Березовая древесина как сырье для целлюлозно-бумажной промышленности. Май (Bois de bouleau, matière première de l'industrie de la cellulose et du papier. Maj Janusz), Papeterie, 1958, **80**, № 2, 111—113; № 3, 177, 179, 181—183 (франц.)

См. РЖХим, 1958, 48975 Н. Р.

69355. Исследование багассы. Часть I. Анализ багассы и фракций, полученных из нее. Патхак, Сринивасан (Studies on sugarcane bagasse. Part I. Proximate analysis of bagasse and the fractions derived therefrom. Pathak S. R., Srinivasan V. R.), Indian Pulp and Paper, 1958, **12**, № 9, 429—431 (англ.)

Стебли сахарного тростника разновидности CO419, убранного в возрасте 20 месяцев, разделяли на волокнистую часть (60—65% по весу) и сердцевину (мякоть) (35—40%). Приведен хим. анализ багассы и ее частей (волокнистой части и сердцевины). Установлено, что существенные различия в хим. составе обеих фракций багассы отсутствуют. Затруднения в произ-ве целлюлозы, связанные с наличием в массе сердцевины (снижение выхода, повышенный расход реагентов, забивание фильтров и снижение качества целлюлозы) и требующие тщательного отделения ее от волокнистой части, связаны только со структурными различиями этих составных частей багассы. А. Закощиков

69356. Багасса как волокнистый материал для изготовления бумаги. II. Размеры клеток гавайской багассы. Айзенберг, Напп, Уэтерн (Sugarcane bagasse as a fibrous papermaking material. II. Cell dimensions of Hawaiian bagasse. Isenberg I. H., Knapp S. B., Wethern J. D.), Tappi, 1957, **40**, № 8, 597—601 (англ.)

Багассу (Б) многократно обрабатывали кислым (лед. CH_3COOH) р-ром хлорита при 65—75°, а затем 1%-ным р-ром NaOH при т-ре $\sim$20°: длина волокна у разных сортов сахарного тростника различается до 50%. Механич. обработка сахарного тростника перед экстракцией сахара значительно (до 60%) уменьшает среднюю длину волокна. Средняя длина волокна для различных видов багасс 1,40 *мм*; для тростника 1,57 *мм*. Отношение длины к поперечнику для разных сортов $\sim$69. Длина неволокнистых клеток (сердцевины стебля) равна $^1/_4$ части длины волокон Б, поперечник в 4 раза больше, а отношение длины клеток к их поперечнику в 15 раз меньше, чем у волокон волокнистой части Б. Удаление из Б сердцевины значительно улучшает механич. свойства целлюлозы и улучшает ее способность к обезвоживанию. Волокно Б по размерам занимает промежуточное положение между волокном древесины хвойных и лиственных пород. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 56040. А. Закощиков

69357. Багасса как волокнистый материал для изготовления бумаги. III. Влияние удаления сердцевины багассы и вида багассы на варку целлюлозы. Напп, Милликен, Уэтерн (Sugarcane bagasse as a

fibrous papermaking material. III. Effects of depithing and bagasse variables on pulping characteristics. Knapp S. B., Milliken J. H., Wethern J. D.), Tappi, 1957, 40, № 8, 602—609 (англ.)

Качество целлюлоз (Ц) из багассы (БГ), полученных щел. методами, в бо́льшей степени зависит от условий, в которых произрастал сахарный тростник, чем от сорта тростника или от условий варки. Тростник должен тщательно освобождаться от листьев и от зеленых верхушек, так как присутствие их в БГ снижает прочность Ц. Хранение БГ не ухудшает качества получаемой из нее Ц, если при хранении БГ не подвергалась действию микроорганизмов и насекомых. Удаление сердцевины улучшает качество Ц и повышает ее выход, оно необходимо при получении белимой Ц. БГ, из которой удалена сердцевина, варится при вдвое меньшем модуле; выход Ц увеличивается до 60%. Выход Ц из БГ, из которой сердцевина не удалена, ~49%. А. Закощиков

69358. **Багасса как волокнистый материал для изготовления бумаги. IV. Щелочные варки гавайской багассы. Напп, Уэтерн** (Sugarcane bagasse as a fibrous papermaking material. IV. Alkaline pulping of Hawaiian bagasse. Knapp S. B., Wethern J. D.), Tappi, 1957, 40, № 8, 609—620 (англ.)

Показано, что продолжительность сульфатных (СВ) и натронных (НВ) варок багассы должна быть значительно меньшей, чем при получении целлюлозы (Ц) из древесины. При удлинении времени варки сверх 30 мин. растворившийся лигнин осаждается, в связи с чем повышается перманганатное число и увеличивается расход хлора на отбелку Ц от СВ багассы. Оптимальные условия для СВ багассы без сердцевины следующие: ~5 мин. при конечной т-ре ~ 171°, расход реагентов ~ 12%, модуль 3,5 : 1. Получается высокобелимая Ц с хорошими механич. свойствами, с выходом ~ 60%. Аналогичные результаты получаются при НВ багассы. При НВ, по сравнению с СВ, получают выход Ц, примерно на 1% ниже; Ц имеет большие перманганатные числа. Время НВ ~ 10—20 мин., т-ра 171°. При НВ получают Ц с белизной и механич. крепостью незначительно выше, чем у Ц, полученных при СВ. А. Закощиков

69359. **Багасса как волокнистый материал для изготовления бумаги. V. Нейтральные сульфитные и бисульфитные варки гавайской багассы. Каптейн, Напп, Уотт, Уэтерн** (Sugarcane bagasse as a fibrous papermaking material. V. Neutral sulphite and bisulphite pulping of Hawaiian bagasse. Captein H. A., Knapp S. B., Watt R. A., Wethern J. D.), Tappi, 1957, 40, № 8, 620—626 (англ.)

При варке багассы с варочным р-ром, содержащим 12% Na_2SO_3 (от веса багассы), 3% NaOH или 6% Na_2CO_3 (в качестве буфера) в течение 75 мин. при 170°, получена целлюлоза пониженной прочности и несколько повышенными выходом (увеличение на 2%) и белизной (на 4%); но эти показатели не компенсируют недостатков сульфитного метода — длительности варки и большого расхода хим. в-в. Замена натриевого основания на аммониевое ухудшала результаты, полученные при щел. методах. Еще менее пригодны кислые бисульфитные варки, при которых получают плохо белимые целлюлозы с пониженными выходом и механич. свойствами. А. Закощиков

69360. **Багасса как волокнистый материал для изготовления бумаги. VI. Видоизмененные щелочные и гидротропные варки багассы. Хинрикс, Напп, Милликен, Уэтерн** (Sugarcane bagasse as a fibrous papermaking material. VI. Modified alkaline and hydrotropic pulping of bagasse. Hinrichs D. D., Knapp S. B., Milliken J. H., Wethern J. D.), Tappi, 1957, 40, № 8, 626—633 (англ.)

Исследована целесообразность проведения предгидролиза (ПГ) и варок в мягких условиях с введением реагентов в несколько приемов. ПГ проводили с H_2SO_4, SO_2 и действием пара; во всех случаях при последующих сульфатных и натронных варках наблюдали снижение выхода целлюлозы, ухудшение ее механич. свойств и белизны сравнительно с щел. варками. Варки с конц. 30%-ными водн. р-рами ксилолсульфоната натрия также не дали удовлетворительных результатов. Результаты, обычные для щел. варок, получить не удалось. Стоимость варок удорожалась. А. Закощиков

69361. **Химическая древесная масса из березы в композиции газетной бумаги. II. О березовой целлюлозе как сырье для бумаги. Енсен, Нурдман, Эравуо, Гинман** (Chemigroundwood from birch in newsprint furnishes. II. 2:nd communication on birch pulp as a rawmaterial for paper. Jensen W., Nordman L., Eravuo V., Ginman R.), Paperi ja puu, 1957, 39, № 10, 457—463 (англ.)

Четыре различных образца хим. древесной массы (ХДМ) из березы были смешаны с еловой сульфитной целлюлозой и еловой древесной массой в пропорции, соответствующей композиции газетной бумаги (Б). Изготовленные из этой массы образцы газетной Б были испытаны на прочность и печатные свойства, при этом были получены различные результаты в зависимости от условий варки баланса и садкости массы. Отличную ХДМ в отношении прочности и печатных свойств Б получили при варке баланса при высокой т-ре, тогда как более грубые образцы ХДМ были получены при варке баланса при низкой т-ре. Учитывая прочность на разрыв и раздирание мокрого бумажного полотна, сделано заключение, что березовая ХДМ не может заменить целиком сульфитную целлюлозу в композиции газетной Б, однако добавка 30% березовой ХДМ, при наличии в композиции сульфитной целлюлозы, возможна. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 6622. С. Иванов

69362. **Современное состояние и перспективы развития производства сульфитной целлюлозы в Японии. Мори,** Сипа гикёси, J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind., 1957, 11, № 5, 307—312 (японск.)

69363. **Опыт производства сульфитной целлюлозы из сосновой древесины.—,** Цзаочжи гун-е, 1957, № 10, 9—13 (кит.)

69364. **Абсорбция ультрафиолетовых лучей с малой длиной волны лигнинами и ее практическое применение при варке древесной целлюлозы. Клейнерт, Джойс** (Short wavelength ultraviolet absorption of lignin substances and its practical application in wood pulping. Kleinert Theodor N., Joyce Carlton S.), Tappi, 1957, 40, № 10, 813—821 (англ.)

Лигнины (Л) и сходные с ним по строению модельные в-ва абсорбируют УФ-лучи с длиной волны ~ 2800 A, но в этой же области абсорбцию показывают и продукты разрушения углеводов. Установлено, что более специфич. для Л является УФ-абсорбция при длине волны 2050 A вследствие ароматич. природы Л. Между конц-ей Л в р-ре и УФ-абсорбцией существует правильная линейная зависимость. Присутствие оксиметилфурфурола, фурфурола, различных летучих в-в, образующихся при варке, в том числе альдегидов, присутствие сернистой к-ты и бисульфита не влияет на результаты УФ-абсорбции на волне 2050 A. Жидкость перед определением абсорбции разбавляют в 4000 раз, определение производят в кварцевой ячейке с точно регулируемой толщиной слоя 1—0,10 *мм.* Измерение УФ-абсорбции было применено к контролю 9 варок сульфитной целлюлозы. Измерения производились в 2 областях длин волн — 2050 и

2800 А. Кривые УФ-абсорбции при 2050 А и содержание в щелоке Л параллельны, в то время как кривая УФ-абсорбции 2800 А идет параллельно с кривой общего содержания органич. в-в в варочной жидкости в течение варки (определяли по окисляемости щелоков). Метод проверен в произ-ве и может применяться для непрерывного автоматич. контроля процесса делигнификации древесины в процессе варки. Варочную жидкость непрерывно отбирают пробоотборником, охлаждают до 4°, фильтруют, разбавляют водой (1 : 500). Разб. р-р проходит через микрокювету, соединенную с спектрофотометром. А. Закощиков

69365. **Удаление отработанного сульфитного щелока на заводе в Шелтоне.** Хокс (How the Rayonier Shelton mill disposes of sulphite waste liquor. Hawks Frank C.), Paper Trade J., 1958, **142**, № 13, 22—25 (англ.)

Система для удаления щелока (Щ) состоит из двух частей: замкнутой системы сбора Щ, содержащего аммонийное основание, и системы выпаривания и сжигания Щ. Массу и Щ из варочного котла выдувают в сцежу на подушку из Щ от предыдущей варки. Во время выдувки для выравнивания состава Щ производят циркуляцию из-под сцежи в линию над выдувной трубой. По окончании выдувки Щ с содержанием 14—16% сухих в-в перекачивают из-под сцежи в баки установки для сжигания. Массу в сцеже промывают 4-м слабым Щ от предыдущей варки. Часть первой промывной воды (или 2-й щелок), содержащей ~ 12% сухих в-в, направляют на подушку в следующую сцежу. Третью порцию Щ направляют в баки кислотного з-да для приготовления к-ты на аммонийном основании. После отбора третьей порции Щ в сцежу заливают оборотную воду. Этим цикл промывки заканчивается и промывную воду из-под сцежи отдельным насосом перекачивают в бак промывной воды (4-й щелок). Весь цикл промывки занимает три часа. Для сжигания щелока установлены 4 печи, которые могут действовать в отдельности и как единая система. Каждая установка для сжигания состоит из огнеупорной печи, сообщающейся с одной стороны с керамич. туннелем, в который поступает Щ. Горячие газы, получающиеся при сжигании Щ в печи, проходят через туннель, частично упаривая поступающий сверху Щ. В полу туннеля имеются три углубления, в которых собирается Щ. Питающий Щ закачивается насосом из бака в первое углубление, а оттуда циркулирует наверх туннеля. Через центробежную сортировку, удаляющую обугленные органич. в-ва, Щ попадает в верхние или распределительные перфорированные коробки. Через отверстия коробок он падает в виде капель в поток горячих газов печи и упаривается. Конц-ия сухих в-в в Щ в первом углублении равна 30%, во втором 37—40% и в третьем 44—48%. Щ из третьего углубления поступает в огнеупорную печь, распыляясь паром под давлением. Воздух также подается в печь под давлением. Т-ра в печи 1090—1150°. Стенки печи охлаждаются воздухом. При сжигании происходит полное разложение Щ. Все крупные металлич. конструкции системы сбора и сжигания щелоков выполнены из кислотоупорной стали № 317 и Hastelloy C; мелкие трубы из стали Carpenter № 316, насосы и другие литые изделия из ESCO 45 и 50. Приведены схемы системы промывки и сбора щелоков и схемы выпаривания и сжигания. М. Цыпкина

69366. **Современная футеровка сульфитно-целлюлозных варочных котлов.— Новое в технике футеровки.** Таккер (Modern sulphite digester linings — recent technical developments. Tucker E. F.), Paper Trade J., 1957, **141**, № 42, 25—30 (англ.)

Обзор развития методов футеровки варочных котлов в сульфитно-целлюлозном произ-ве и современное состояние вопроса в США. Применяется одно- и двуслойная футеровка. При применении варочной к-ты на растворимом основании футеровка усиливается и производится в два слоя без слоя бетона между ними. Из 600 варочных котлов для сульфитно-целлюлозного произ-ва в США только 23 футеровано изнутри кислотоупорной хромоникелевой сталью, остальные же — плитками. Библ. 27 назв. А. З.

69367. **О щелочной варке древесины.** Корренс, Якопян (Über den alkalischen Aufschluß von Holz. Correns Erich, Jacopian Vazgen), Faserforsch. und Textiltechnik, 1956, **7**, № 9, 387—392 (нем.; рез. русск., англ.)

Предложен новый двухступенчатый способ щел. варки целлюлозы (предварительный гидролиз), обеспечивающий экономию в расходе щелочи и лучшее качество получаемой целлюлозы. Из резюме автора

69368. **Новое в производстве крафт-целлюлозы в Японии.** Фукуда, Сипа гикёси, J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind., 1957, **11**, № 5, 313—317 (японск.)

69369. **Получение целлюлозы из сосны *Pinus radiata* и изготовление бумаги и картона.** Макни, Ньюбауэр (The pulping of Pinus radiata and the production of paper and board. Mackney A. W., Neubauer L. G.), N. Z. Timber J., 1958, **4**, № 7, 45—46, 48—49 (англ.)

В последние годы древесина (Д) *Pinus radiata* используется не только для получения древесной массы для изготовления картона и плит, но и для получения целлюлозы, нейтральносульфитным способом. Плотность Д увеличивается с возрастом (от 24 до 40 лет), она уменьшается от комля к вершине дерева и в стволе от сердцевины к заболони. Влажность уменьшается с возрастом Д, в пределах одного дерева она увеличивается в направлении от сердцевины к заболони и комля к вершине. Д содержит мало смолы, четких изменений содержания смолы с возрастом не установлено. Максим. длина волокна 2—3 *мм*. Отмечается, что комлевая часть сосны непригодна для переработки на целлюлозу (Ц). При варке сульфатной Ц скипидара получается 3,78 *л* на 1 *т* Ц и таллового масла 1 *т* на 100 *т* Ц. Описано дефибрирование Д и получение сульфатной Ц. Древесная масса из *P. radiata*, в особенности из свежесрубленной Д, слегка окрашена и имеет белизну 60 GE. Сульфатная Ц из *P. radiata* по механич. свойствам не отличается от сульфатной Ц из Д сосны скандинавских стран. Газетную бумагу изготовляют на машинах с высокой скоростью из композиции, содержащей 80% древесной массы и 20% полубеленой сульфатной Ц с белизной 55 GE. Выход сульфатной Ц 48%. Приведены механич. показатели Ц газетной бумаги. А. Закощиков

69370. **Обугливание щепы перегретым паром.** Гиллес, Хантер (Charring chips with superheated steam. Gilles T. L., Hunter H. O.), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1958, **21**, № 1, 76—77 (англ.)

В беленой сульфатной целлюлозе из твердой породы древесины была обнаружена обугленная щепа. В результате спец. исследований установлено, что при подаче в варочный котел перегретого пара (т-ра ~ 299°) за 5 мин. происходит обугливание щепы. Для устранения этого явления подачу перегретого пара рекомендуется производить после загрузки варочного р-ра. Е. Гурвич

69371. **Целлюлоза для бумаги, полученная из багассы сульфатным способом.** Эрнст, Нелсон, Напп (Paper pulp from sugarcane bagasse by the sulphate process. Ernst A. J., Nelson G. H., Knapp S. B.), Tappi, 1957, **40**, № 11, 873—879 (англ.)

Исследован хим. состав цельной багассы (ЦБ) и волокнистой части багассы (ВЧ) и целлюлозы (Ц) из ЦБ и ВЧ различного географич. происхождения (Флорида, Луизиана, Пуэрто Рико, Мексика, Формоза, Гавайя и Филиппинские острова). Варку проводили сульфатным способом (отношение NaOH к Na_2S 2 : 1 и жидкости к твердому в-ву 7 : 1) с изменением продолжительности и т-ры варки с последующей трехступенчатой отбелкой (Cl_2, NaOH и гипохлорит) или однократной обработкой Cl_2. Приведены результаты получения Ц из: а) ВЧ багассы с одной плантации при различных условиях варки, б) ВЧ багассы из разных географич. местностей при однородном способе варки и в) ЦБ и ВЧ при одинаковом способе варки. В полученной Ц определяли лигнин, пентозаны, Ц, способность отбеливаться и мех. свойства. Установлено, что при 170° варку можно закончить в течение 1 часа и менее при условиях применения 13% химикатов (ХМ). Увеличение ХМ до 16% и весьма короткая варка несколько улучшают прочность Ц. Увеличение времени варки > 1 часа и понижение кол-ва ХМ < 12% резко снижает прочности Ц. Повышение конц-ии ХМ до 12% увеличивает качеств. показатели Ц. Увеличение содержания ХМ до 14—16% незначительно повышает качество Ц. Варка ЦБ и ВЧ различного географич. происхождения в течение 1 часа при 170° и 13% ХМ показала зависимость выходов, способности отбеливаться и прочности получаемой Ц от происхождения багассы. Условия варки необходимо изменять в зависимости от места произрастания тростника. Для получения Ц для бумаги необходимо отделение сердцевины и загрязнений от волокнистой части. Выход Ц из ВЧ выше, расход отбеливающих средств на нее ниже, чем на Ц, полученную из ЦБ. Ю. Вендельштейн

69372. **Ускорение промывки сульфатной целлюлозы в диффузорах. Грабовский В. А., Наместников И. В., Яроцкий Б. Э.,** Бум. пром-сть, 1958, № 4, 16—18

Приведены результаты опытов по промывке целлюлозы в диффузоре, оборудованном разгрузочно-направляющим устройством. В реконструированном диффузоре сокращается продолжительность промывки на 3 часа 45 мин, а оборот диффузора (брутто) — на 4 часа 30 мин.; продолжительность выгрузки массы сокращается на 25%. Для дальнейшего улучшения и ускорения промывки рекомендуется увеличить т-ру промывной воды до 55—60°, уменьшить скорость отбора щелока на регенерацию до 12—14 *м³/час*, конус сделать двусторонним. А. Х.

69373. **Смешанная варка из хвойной и широколиственной (буковой) древесины сульфатным способом. Нейков, Мачев** (Смесено варене на иглолистна и широколистна (букова) дървесина по сульфатен способ. Нейков Петко, Мачев Спас), Тежка промишленост, 1956, 5, № 1, 31—39 (болг.)

Установлено, что при варке из смеси хвойной и буковой древесины получается целлюлоза с высоким перманганатным числом (130—140). При получении целлюлозы с низким перманганатным числом (100—110) происходит деструкция волокна. Из смеси 80—85% хвойной древесины и 20—15% буковой может быть получена целлюлоза с механич. свойствами, аналогичными крафт-целлюлозе. Получение целлюлозы из указанной смеси позволяет расширить сырьевую базу для целлюлозного произ-ва. Из резюме авторов

69374. **Современное состояние и перспективы развития производства полуцеллюлозы. Мицунага,** Сипа гикёси, J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind., 1957, 11, № 5, 298—306 (японск.)

69375. **Использование лиственной древесины в производстве полуцеллюлозы для бумаги. Рёйтер** (Utilisation des bois feuillus dans la fabrication de la pâte à papier par le procédé semi-chimique. Reuter Léon), Ann. Gembloux, 1957, 63, № 3, 203—210 (франц.)

69376. **Получение полуцеллюлозы из древесных твердых пород варкой с сульфитом и бисульфитом натрия. II. Хасбанд** (Semichemical pulping of hardwoods with sodium sulphite and sodium bisulphite II. Husband R. M.), Tappi, 1955, 38, № 10, 577—588 (англ.)

Для приготовления отбеливаемой полуцеллюлозы из древесины твердых пород используют р-ры $NaHSO_3$ с рН 3,7—5,8 и буферной системой уксуснокислый натрий — уксусная к-та (уксусная к-та образуется в процессе варки древесины (Д), ионы натрия — в результате гидролиза Na_2SO_3). Для получения рН желаемого значения вводят в р-р к к-там древесины определенные кол-ва $NaHSO_3$. Установлено, что при соотношении варочного р-ра к Д 4,7 : 1 и кол-ве SO_2, не превышающем 5% по отношению к Д, из Д белой березы удаляется > 90% лигнина. Полуцеллюлоза, полученная из березовой Д данным способом (рН 4) с использованием незначительного кол-ва хим. реагентов, по своим свойствам не уступает полуцеллюлозе, полученной нейтр. способом с одинаковым выходом из той же Д, но с бо́льшим расходом хим. реагентов. Часть I см. РЖХим, 1958, 63077. Л. Михеева

69377. **Исследование влияния тиосульфата натрия при получении полуцеллюлозы нейтрально-сульфитным способом. Мей, Пеккем** (A study of the effect of sodium thiosulphate in neutral sodium sulphite semichemical pulping. May M. N., Peckham J. R.), Tappi, 1957, 40, № 11, 914—917 (англ.)

Присутствие тиосульфата натрия (до 60% от сульфита натрия) в варочных р-рах при получении целлюлозы (Ц) по нейтрально-сульфитному способу не оказывает вредного влияния на выход Ц, на ее способность отбеливаться, на механич. свойства Ц. Условия подбирали такие, чтобы получить Ц с выходом ~ 70% от веса исходной древесины. Во всех опытах содержание сульфита натрия в варочном р-ре было постоянным. А. З.

69378. **Опыт работы завода по производству полуцеллюлозы нейтрально-сульфитным способом. До** (Operating experiences in a neutral sulphite semichemical pulp mill. Doe Robert W.), Paper Trade J., 1957, 141, № 47, 35—37; South. Pulp and Paper Manufacturer, 1957, 20, № 12, 82, 84 (англ.)

З-д с 1952 г. работает нейтрально-сульфитным способом. Перечислены трудности, встретившиеся при переработке (окорке, внутризаводской транспортировке, варке, рафинировании, промывке, сгущении, отбелке) лиственных пород (березы, бука и клена) при добавлении небольшого кол-ва ясени, дуба или вяза. Щепа из дуба плохо пропитывается при варке, древесина вяза трудно поддается окорке; указаны возможные пути устранения этих помех. Особое внимание уделено коррозии варочных котлов, причем наиболее эффективным способом борьбы с коррозией явилось 2-слойное покрытие из нержавеющей стали, наносимое распылением на тщательно зачищенную поверхность котла. После варки массу разбивают в горячем виде, сортируется полуцеллюлоза очень легко. Расход хлора при отбелке полуцеллюлозы значительно больше, чем при отбелке сульфитной целлюлозы. А. Попов

69379. **Физические свойства отработанных щелоков при нейтрально-сульфитных варках. Хан** (Physical properties of neutral sulphite spent liquors. Han S. T.), Tappi, 1957, 40, № 11, 921—926 (англ.)

Состав щелоков от нейтрально-сульфитных варок целлюлозы (ЩНС) на разных предприятиях разли-

чен и очень мало изучен. Характерным для них является очень большое отношение содержания неорганич. в-в к органич. (0,5—0,9), в обычных сульфитных щелоках оно равно 0,25. ЩНС содержит много мелкого волокна и коллоидов, так как по этому методу перерабатывают главным образом лиственные породы, содержащие коротковолокнистую целлюлозу, и процесс варки ведут в мягких условиях. Отношение натрий: сера для ЩНС выражается от 3 : 1 до 2 : 1, в то время как при сульфатных варках оно равно 9 : 1. Уд. вес ЩНС при содержании сухих в-в до 40% изменяется прямо пропорционально содержанию сухих в-в. При содержании сухих $> 40\%$ наблюдается более резкое возрастание уд. веса. При любых конц-иях ЩНС изменение уд. веса и т-ры выражается прямой линией. Отмечено, что чем больше отношение неорганич. в-в к органич., тем больше уд. вес при данной конц-ии ЩНС. Вязкость ЩНС выше, чем вязкость обычных сульфитных или сульфатных щелоков, что объясняется наличием в ЩНС полимерных сахаров и коллоидов. При содержании сухих в-в $> 47\%$ ЩНС обладают структурной вязкостью и отличаются тиксотропией. Повышение т-р кипения ЩНС зависит от величины отношения неорганич. в-в к органич. Приведены данные о теплотворной способности ЩНС, которая увеличивается с уменьшением отношения содержания неорганич. в-в к органич. Отмечено, что ЩНС содержат устойчивые пересыщенные р-ры неорганич. солей, напр. сульфата натрия. Органич. составные части склонны к полимеризации. ЩНС имеют слабый запах, pH их близко к 7. По коррозийному действию они ближе к сульфатным щелокам, чем к сульфитным. А. Закощиков

69380. **Новый непрерывный двухступенчатый процесс получения целлюлозы с помощью холодных растворов щелочи.** Даннинг (New continuous two-stage cold caustic pulping process. Dunning John W.), Paper Trade J., 1958, **142**, № 14, 22 (англ.)

При обработке холодными щел. р-рами щепы (Щ) в одну ступень необходима предварительная пропитка Щ р-рами щелочи в течение 2—3 час. Применение давления в прессе порядка 70—140 *ат* уменьшает время пропитки Щ до 15—20 сек. При непрерывном процессе получения целлюлозы с применением двухступенчатой обработки в прессе Щ сортируют, смешивают с отработанным р-ром щелочи от второй ступени и пропускают через первый пресс. Отжимаемый при этом р-р щелочи содержит $\sim 1\%$ щелочи и его применяют для приготовления свежего р-ра щелочи. Далее Щ смешивают со свежим р-ром щелочи и направляют на второй пресс, в котором происходит окончательная пропитка, расщепление щепы на волокно и удаление избытка щелочи. Волокно, выходящее из пресса, рафинируют в дисковом рафинере. Этим способом хорошо перерабатываются осина, эвкалипт, дуб, тополь, ель, багасса и смеси древесины разных пород, включая березу. Качество целлюлозы, получаемой по этому способу, выше, чем при обычном одноступенчатом процессе (выход и расход щелочи одинаковы). А. Закощиков

69381. **Опыты получения целлюлозы из камыша по сульфатному способу и его вариантам. Процесс «щелочь — сера» и новый «тиосульфатный» процесс.** **Финкель, Барбаш** (Studiul obţinerii celulozei din stuf prin procedeul sulfat şi variantele acestuia. Procedeul sodă — sulf şi procedeul nou «tiosulfat», Finkel Maria, Barbasch Siegfried), An. Inst. cercetări şi experim. ind. lemn. şi hîrt., 1953, № 13, 273—289 (рум.; рез. русск., франц.)

Описаны лабор. и производственные опыты по произ-ву целлюлозы (Ц) из камыша с введением в варочный р-р серы. Прибавление серы ускоряет варку по сравнению с сульфатным методом (СМ). Физ.-мех. свойства полученной Ц ниже, чем у сульфатной. Разработан также новый вариант СМ, названный тиосульфатным, который позволяет еще больше ускорить варку и получить Ц с удовлетворительными мех. свойствами. Из резюме авторов

69382. **Изучение фотохимического хлорирования крафт-целлюлозы.** **Равэ** (Etude de la chloration photochimique de la pâte Kraft. Raway R.), Chimie et industrie, 1958, 79, № 4, 444—450 ((франц.; рез. англ., нем., исп.)

Исследована р-ция прямого хлорирования сухим газообразным хлором при $\sim 20°$ сухой крафт-целлюлозы (КЦ) [сухого в-ва 91,9%, смол 0,33%, лигнина 3,86%, вязкость (В) 53 *спуаз*]. Р-цию проводили в монохроматич. свете, который излучался ртутной дугой и фильтровался через фильтры ОУ-1 и ОХ-1 в комбинации, пропускающие участок 3500—3800 А. Измельченную до гомог. состояния КЦ помещали в кварцевый сосуд, вытесняли воздух N_2 и вводили хлор, периодически измеряя конц-ию последнего. Кол-во Cl_2 определяли р-цией с KJ и титрованием 0,1 н. $Na_2S_2O_3$. В течение 30 мин. конц-ия Cl_2 падает с 1,370 до 1,217 молей на 1 $мл \cdot 10^5$. Установлено, что р-ция хлорирования КЦ в указанных условиях является р-цией 1-го порядка. Исследована деполимеризация КЦ после хлорирования: В нехлорированной и необлученной КЦ [в р-ре Cu-этилендиамина, насыщ. $Cu(OH_2)$] 53,4 *спуаз*; после облучения 45 мин. В 44,7 *спуаз*; после хлорирования и облучения 45 мин. В 3,2 *спуаз*; соответственно для целлюлозы Шлейхера 10,0, 9,0 и 3,9 *спуаз*. Максимум поглощения (характерный для ароматич. структуры лигнина) р-рами нехлорированной КЦ в 82%-ной H_3PO_4 в УФ-свете 28 μu, после хлорирования КЦ он исчезает. Ю. Вендельштейн

69383. **Альфацеллюлоза из хлопкового пуха, получаемая при низкотемпературном процессе.** **Добо, Коб** (Alpha-cellulose from cotton linters by a low temperature process. Dobo Emerick J., Kobe Kenneth A.), Tappi, 1957, **40**, № 7, 573—581 (англ.)

Новый экономичный способ получения высоковязкой хлопковой целлюлозы (I), пригодный для оформления в виде непрерывного процесса, состоит из следующих операций: замачивание хлопкового пуха в течение 5—10 мин. на воде в спец. аппарате, где принудительное смачивание сочетается с действием центробежной силы; обработка 5%-ным р-ром гипохлорита Ca или Na при 32° 1 час. pH р-ра 10,5, конц-ия 5,5%; обработка 2%-ным р-ром NaOH при 82° 1,5 часа, конц-ия 10%; удаление неволокнистых примесей («перца») с помощью центриклинера; обработка 2%-ным р-ром ClO_2 при 60° при pH 3,5 2 часа, pH р-ра 3,5, конц-ия массы 4,0% (или двухступенчатая обработка при конц-ии ClO_2 1,0%); повторное центробежное сортирование. Показатели получаемой I: вязкость 710 *спуаз* (1% р-р, стандартный метод Tappi), α-целлюлозы 99,8%, растворимость в NaOH 2,71%, эфирный экстракт 0,106%, содержание золы 0,129%. Применение хлорной или гипохлорной отбелки перед обработкой ClO_2 целесообразно, но вызывает резкое снижение вязкости I. А. Закощиков

69384. **Адсорбция и десорбция паров воды целлюлозой.** **Одинцов П. Н.**, LatvPSR Zinātņu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 6, 61—68 (рез. лат.)

Удельная поверхность целлюлозы (Ц), определенная по методу адсорбции водяных паров, по своему значению приближается к данным Гротьяна и Гесса, полученным путем адсорбции азота Ц, обезвоженной бутанолом. При старении Ц поликапиллярная система

изменяется в сторону сужения наиболее мелких капилляров и уменьшения уд. поверхности. В области низких давлений водяного пара вода присоединяется к Ц химически. Из резюме автора

69385. **Набухание еловой целлюлозы в воде и концентрированной серной кислоте в присутствии сахаров. Одинцов П. Н.,** Тр. Ин-та лесохоз. проблем. АН ЛатвССР, 1957, 12, 25—30

Исследовано набухание волокна (В) еловой целлюлозы в воде и в конц. H_2SO_4 (64,5%) в присутствии сахаров (2 моля к-ты на 1 моль глюкозы; 6 молей к-ты на 1 моль глюкозы; 8 молей к-ты на 1 моль глюкозы). Установлено, что для правильного представления о ходе набухания необходимо измерять не только общую ширину В, но и следить за набуханием клеток, за поведением полости и за общей шириной В. При набухании в воде при 20° увеличение толщины клеточных стенок в среднем составляет 18%; полость В расширяется на 22,3%, общая ширина В на 21,1%. Присутствие сахаров в к-те подавляет набухание целлюлозы. Набухание целлюлозного В по ширине в кислых р-рах глюкозы составляет ~ 30%, что объясняется сдерживающим влиянием камбиального слоя. Стенки В набухают до 125,3% от первоначальной ширины. Набухшая масса направляется внутрь полости клетки. При дальнейшем набухании происходит деформация В. Из резюме автора

69386. **Адсорбция газов древесиной, целлюлозой и бумагой. II. Исследование удельной поверхности и структуры целлюлоз и свободной и связанной удельной поверхности бумаги методом адсорбции газа. Хазелтон** (Gas adsorption by wood, pulp, and paper. II. The application of gas adsorption techniques to the study of the area and structure of pulps and the unbonded and bonded area of paper. Haselton William R.), Tappi, 1955, 38, № 12, 716—723 (англ.)

Определены распределение объема пор и уд. поверхность образцов пористой хлоритной холоцеллюлозы (I) и I, экстрагированной KOH и высушенной с применением C_6H_6; изучено влияние адсорбированной влаги на площадь внутренней поверхности, доступной для проникновения газа. Процент связанной уд. поверхности стандартных листов бумаги ручной отливки определяли методами поглощения азота, обычным оптич. методом, включающим эмпирич. поправку для значения коэф. рассеяния несвязанных волокон, высушенных с применением C_4H_9OH. Полученные результаты представлены в виде таблиц и графиков. Часть I см. РЖХим, 1956, 73241. Э. Тукачинская

69387. **Некоторые свойства природных целлюлоз конопли, джута и *Ceiba Pentandra*. Таймелл** (Some properties of native hemp, jute, and kapok celluloses. Timell T. E.), Text. Res. J., 1957, 27, № 11, 854—850 (англ.)

Необработанные волокна конопли, джута и *Ceiba Pentandra* содержат соответственно в % (в расчете на свободный от экстрактивных в-в материал): α-целлюлозы 78,3; 59,4; 43,2%; пентозанов 4,15; 15,1; 24,4; лигнина 2,9; 12,9; 15,1; золы 0,53: 0,62; 0,76; ацетильных групп 1,32; 3,82; 8,0; уронового ангидрида 2,50; 2,47 и 6,61. Исследован состав углеводов конопли, джута и *Ceiba Pentandra*. В волокнах конопли содержится ~ 80% целлюлозы (Ц), джута ~ 60%, *Ceiba Pentandra* ~ 40%. Средняя степень полимеризации нитратов соответствовала 4800 для Ц конопли, 4700 для Ц джута и 3300 для Ц *Ceiba Pentandra*. В. Высотская

69388. **Устойчивые к щелочи гемицеллюлозы в целлюлозе люффы. Ду Чжэн-чжуань** (Alkali-resistant hemicellulose in luffa cellulose. Tu Chen-Chuan), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 4, 608—610 (англ.)

Исследовано соотношение между устойчивой к щелочи гемицеллюлозой (ГЦ) и целлюлозой (Ц) *Luffa cylindrica*. Люффу исчерпывающе экстрагировали 95%-ным спиртом, делигнифицировали $NaClO_2$ при pH 4 и 75°. Полученную холоцеллюлозу экстрагировали 10%-ным KOH; выделенная из экстракта ГЦ идентифицирована гидролизом и хроматографией как 95%-ный ксилан. Полученная Ц содержала небольшие кол-ва щелочеустойчивых ГЦ (щелочеустойчивого ксилана). Ц растворяли в Cu-этилендиамине при различной конц-ии, исследовали вязкости р-ров и также состав после гидролиза. Найдены глюкоза и ксилоза. Ю. Вендельштейн

69389. **Экстракционная способность растворов гидроокисей Li, Na и K для гемицеллюлоз, связанных с целлюлозой и холоцеллюлозой из гемлока. Гамильтон, Куимби** (The extractive power of lithium, sodium, and potassium hydroxide solutions for the hemicelluloses associated with wood cellulose and holocellulose from Western Hemlock. Hemilton J. Kelvin, Quimby George R.), Tappi, 1957, 40, № 9, 781—786 (англ.)

Сульфитную целлюлозу (СЦ) из западного гемлока (100 *г*) (конц-ия 3% и т-ра 25°) экстрагировали р-рами NaOH и KOH 20 мин. при непрерывном размешивании. Экстракцию 2,77 н. и (последовательно) 5,39 н. NaOH проводили при конц-ии 1%. При экстракции LiOH брали навеску 50 *г*. Экстрагированную СЦ гидролизовали и методом хроматографии (р-ритель — водн. бутанол, окрашивание фталатом анилина) определяли ксилозу (I) и маннозу (II). Холоцеллюлозу (ХЦ), выделенную по модифицированному методу Уайза, экстрагировали аналогично СЦ. Установлено, что экстрагирующая способность NaOH и LiOH (особенно при конц-иях 0,5 н. и выше) по отношению к содержащим II полисахаридам, связанным с древесной целлюлозой или ХЦ, значительно выше, чем у KOH. Экстрагирующая способность NaOH, KOH, LiOH в широких пределах конц-ий по отношению к полисахаридам, содержащим I, арабинозу, галактозу и уроновую к-ту, почти одинакова. KOH наиболее активен (при экстракции полисахаридов, содержащих II) при конц-ии 11,68 н. Последовательной экстракцией СЦ 2,77 н. и 5,39 н. NaOH получают остаток, содержащий 99,2% α-целлюлозы и после гидролиза 0,7% II и 0,2% I. После экстракции размолотой и подвергнутой предварительной кратковременной кислотной горячей обработке ХЦ в остатке (49%) содержание I снижается с 2,9% до < 0,1%, II — с 14,4% до 0,6%; конечный выход (на древесину) соответственно 32, 0,03 и 0,18%. Результаты показывают, что большинство устойчивых, содержащих монозы полимеров химически не связаны с целлюлозой. Ю. Вендельштейн

69390. **Влияние содержания воды на гидролиз нестабилизованных нитратов целлюлозы, растворенных в смеси ацетон-вода. Ганьон, Киpстед, Ньюболд, Томас** (Influence of water concentration on the hydrolysis of unstabilized cellulose nitrate in acetone/water solution. Gagnon Paul E., Keirstead Karl F., Newbold Brian T., Thomas J.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 4, 695—699 (англ.)

Скорость гидролиза эфиров H_2SO_4, содержащихся в нестабилизированных нитратах хлопковой и древесной целлюлоз в смеси ацетон-вода при 25±0,1°, зависит от содержания воды в этой системе. С увеличением содержания воды в системе скорость гидролиза эфиров H_2SO_4 в указанных нитратах снижается. Гидролиз проходит, если содержание воды > 2%, незави-

симо от того, содержится ли эта вода в нитроцеллюлозе или же в р-ре воды в ацетоне. А. З.

69391. **Изучение свойств эфиров целлюлозы и монотиоугольной кислоты. Тюганова М. А., Роговин З. А.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 2, 265—266

Кислый эфир целлюлозы и монотиоугольной к-ты (дестиоксантогенат целлюлозы) (I) менее устойчив, чем ксантогенат целлюлозы (II). При выдерживании конц. р-ра I в 7%-ном NaOH при 18° в течение 24 час. степень этерификации (СЭ) снижается примерно в 5 раз. Такое снижение СЭ II при 18° происходит через 72—96 час. I по сравнению с II отличается меньшей устойчивостью при обработке горячей водой или разб. р-ром к-ты. Средние эфиры монотиоугольной к-ты и целлюлозы или другие производные I не уступают, а в отдельных случаях превосходят по устойчивости к действию различных реагентов соответствующие производные II. А. Х.

69392. **Исследование целлюлозы. Часть XXI. Скорость деструкции целлюлозных материалов до олигосахаридов в фосфорной кислоте. Мартин, Пачу** (Cellulose studies. Part XXI. The rate of degradation of cellulosic materials to the oligosaccharide stage in phosphoric acid soultion. Martin Robert A., Pacsu Eugene), Text. Res. J., 1956, 26, № 3, 192—204 (англ.)

Определена скорость уменьшения средней степени полимеризации (СП) регенерированной целлюлозы (I), природной гидратцеллюлозы (II) и др. в процессе их гидролиза 85%-ной H_3PO_4. Исследования (I — СП 52; II — СП 288) проводили в идентичных условиях. Целлюлозные материалы в процессе гидролиза осаждали льдом через определенные интервалы времени. Все материалы, имеющие СП $>$ 14—16, выпадали из р-ра. После центрифугирования, деионизации и концентрирования водн. р-ров происходило выпадение «вторичных» осадков с СП 7—16. Кол-во редуцирующих в-в в остающихся р-рах определяли титрованием йодом. Исходя из весов компонентов и их СП, определенных при помощи анализа карбонильных концевых групп, найдена СП индивидуального образца в момент отбора проб. Часть XX см. РЖХим, 1957, 75764.

Э. Тукачинская

69393. **Значение окислительных реакций при получении целлюлозы из растительной ткани. Голова О. П., Маят Н. С.,** Бум. пром-сть, 1957, № 6, 10—11

Изучено влияние различных окислителей на удаление пектиновых в-в из целлюлозы, определена степень воздействия их на стабильность и хим. свойства целлюлозы; выяснена возможность подавления окислительных р-ций путем добавления ингибитора или применения инертной газовой среды и проанализировано совместное влияние окислителя и щел. обработки на удаление пектиновых в-в. По содержанию уроновых и общих COOH-групп, а также по чистоте и капиллярности волокна определяли степень удаления пектиновых в-в из хлопкового волокна. А. Х.

69394. **Деструкция целлюлозных материалов тозилхлорамидом. I. Предварительное исследование. Клейнерт** (Tosylchloroamide degradation of pulp materials. I. Apreliminary study. Kleinert Theodor N.), Holzforschung, 1958, 12, № 1, 8—11 (англ.; рез. нем.)

Исследована деструкция еловой и буковой целлюлоз (Ц) при кипячении с разб. р-рами толуолсульфохлорамида Na, содержащими ацетат Ca, и разработан экспресс-метод для определения скорости деструкции. Присутствующий в р-ре ацетат Ca является не только буфером, но немедленно связывает образующиеся в процессе окисления COOH-группы. Проведены опыты с изменением конц-ии р-ра и времени кипения. Установлено, что метод пригоден для оценки поведения целлюлоз при окислительной деструкции, расход кислорода и относительное понижение вязкости характеризуют Ц и ее пригодность для произ-ва вискозы. Между логарифмом времени р-ции и логарифмом расхода кислорода, а также логарифмом понижения вязкости существует прямолинейная зависимость. Из резюме автора

69395. **О карбоксиметилцеллюлозе. Кониси Хикару, Ода Хидэкадзу, Дзюси како,** Resin Finish, and Applic., 1958, 7, № 1, 10—13, 37 (японск.)

69396. **Химические вещества из древесины. Плейсек, Буман, Галганский** (Chemicals from wood. Placek Chester, Buhmann Bruce J., Galganski Richard T.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 4, 570—576 (англ.)

Описано использование отработанных сульфитных щелоков фирмой Маратон (получение лигносульфоната Ca для замедления затвердевания цемента и в качестве гигроскопич. в-ва; получение лигносульфоната Na для предотвращения осаждения карбонатов и фосфатов на стенках котлов и трубопроводов; получение диспергаторов, дубителя и др.

Ю. Вендельштейн

69397. **Регенерация химикатов из отработанных сульфитных щелоков, содержащих натриевое основание, распылительно-суспензионным способом. Ли, Темелис, Говен** (Chemical recovery from sodium-base spent sulphite liquors by the atomized suspension technique. Lee G., Themelis N. J., Gauvin W. H.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1958, 59, № 3, 140—148 (англ.)

Разработан «распылительно-суспензионный» способ регенерации щелоков на натриевом основании. При полузаводских испытаниях образцы щелоков упаривали до содержания 18 и 29% сухих в-в. Упаренный щелок через разбрызгивающие сопла вводится в верхнюю часть реактора. В качестве распыляющего средства использовался перегретый пар. Оптимальная т-ра в реакторе 750° при времени р-ции 21 сек. или 800° при 16 сек. Давление в реакторе $\sim$ 2 *ат*. Полноту р-ции определяли по кол-ву твердого остатка после пиролиза. Твердый остаток содержит Na_2CO_3 и небольшое кол-во (2—11% от всего натрия) Na_2SO_4. Сульфид и тиосульфат натрия отсутствуют. Остаток легко выщелачивается водой. В газах пиролиза основным серусодержащим соединением является H_2S. Регенерация S, рассчитанная по H_2S, составляет 61—83%, с учетом содержания Na_2SO_4 в твердом остатке регенерация S составляет 70—90%. Газы пиролиза содержат высокий процент водорода. Общий выход газа и твердого остатка $>$ 100%. Из этого факта и данных анализов установлено, что пар принимает участие в р-ции. Высказано предположение, что летучие органич. в-ва из твердого остатка щелока подвергаются экзотермич. р-ции разложения, повышая т-ру твердых частичек до уровня, необходимого для р-ции с паром. Приведены возможные р-ции в реакторе. В реакторе возможны следующие р-ции: $Na_2SO_4 + 2C \rightarrow Na_2S + 2CO_2$; $Na_2SO_4 + 4H_2 \rightarrow Na_2S + 4H_2O$; $Na_2SO_4 + Na_2S + 2C + 2H_2O \rightarrow 2Na_2CO_3 + 2H_2S$; $Na_2S + CO_2 + H_2O \rightarrow Na_2CO_3 + H_2S$; $Na_2S + 3Na_2SO_4 + 4C + 4H_2 \rightarrow 4Na_2CO_3 + 4H_2S$; $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$; $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$. Парогазовая смесь, получающаяся при пиролизе, может быть использована для предварительного упаривания щелока. Горючий газ, выходящий под давлением из паровой камеры, сжигается в рубашке реактора, обеспечивая его необходимым теплом. Отсасываемые газы, содержащие CO_2, SO_2 и N_2, отводятся в паровой котел, работающий на дымовых газах, затем охлаждаются в экономайзере

и SO_2 поступает в турму для приготовления к-ты, куда подается и р-р Na_2CO_3. Предположительная стоимость установки при одинаковой производительности меньше стоимости установок для сухого или мокрого способа сжигания. М. Цыпкина

69398. **Способ получения диметилсульфида из лигнина. Хирон** (The lignin dimethyl sulfide process. Hearon W. M.), Forest Prod. J., 1957, 7, № 12, 432—434 (англ.)

Кратко описан новый способ получения диметилсульфида (I) из лигнина, выделенного из отработанных черных щелоков (ЧЩ) от произ-ва крафт-целлюлозы. Способ проверен в течение ~1 года на з-де производительностью 680 *т* в год. ЧЩ из вертикальных выпарных аппаратов, содержащие ~50% твердых в-в при 93°, закачивают в смеситель, прибавляют соединения S, напр. плав после сжигания ЧЩ в кол-ве, приблизительно эквивалентном S, регенерируемой впоследствии в виде **I**, нагревают в теплообменнике до 193° и затем при 232° до окончания р-ции, I отгоняют с паром в смеси с небольшим кол-вом метилмеркаптана (II), а ЧЩ выпаривают и сжигают. Дистиллят содержит ~85% **I**, ~10% **II** и 5% высококипящих полисульфидов. Дистиллят промывают р-ром NaOH и после перегонки получают **I**, содержащий < 0,01% остатка после перегонки, < 0,05% II, < 0,15% воды и < 0,00002% CS_2, с выходом ~2,5% чистого I на сухое в-во ЧЩ или 27,84 *кг/т* целлюлозы. Описаны свойства и хим. р-ции **I** и механизм образования I из лигнина. При изменении условий р-ции можно в той же аппаратуре получить смесь 85% II и 15% I, из которой выделяют чистый II. I подмешивают к естественному и искусств. газу, используют как р-ритель; он не смешивается с водой, но совместим с многими органич. в-вами и является сырьем для диметилсульфоксида, пластмасс и реактивом в резиновой и с.-х. пром-сти. Ю. Вендельштейн

69399. **Исследование лигнина. 18. Зависимость между фенолированием и сульфированием (3). Исикава, Иде. 19(4). Исикава, Такаити** (Ishikawa Hisao, Ide Chikayuki, Takaichi K.), J. Japan. Wood Research. Soc., 1955, 1, 11—16; Нихон рингаккайси, J. Japan Forest, Soc., 1956, 38, № 1, 20—25 (японск.; рез. англ.)

18. Фенолпротолигнин не сульфировался при сульфитной варке (нейтр. или кислой). При фенолировании лигносульфоната (I) получали соединение, аналогичное по свойствам фенолпротолигнину, которое затем десульфировали. I десульфировали также обработкой 3% HCl, содержащей диоксан. По скорости десульфирования сульфогруппы **I** можно расклассифицировать на 2 типа: легко и трудно десульфируемые группы (А и Б, соответственно). Низкосульфированный лигнин содержит только А-группы; высокосульфированный — А и Б. Феноляты ванилилового (II) и вератрилового (III) спиртов не сульфировались при сульфитной варке (нейтр. или кислой). Сульфонаты **II** и **III** обрабатывали 2—3% HCl, содержащей C_6H_5OH, в течение 3 час. при 60—70°. **II** количественно конденсировался с C_6H_5OH, а **III** — на 20—30%. Обсужден механизм десульфирования **II**. Э. Тукачинская

19. При гидролизе 3%-ным солянокислым диоксаном или 2 н. уксусной к-той большое кол-во сульфитных групп в низкосульфонированном лигнине и лигносульфонате удаляется и образуются новые гидроксильные и фенольные группы. При окислении фенолпротолигнина нитробензолом образуется ~4,0% *п*-окиси бензальдегида и небольшое кол-во салициловой к-ты, выход ванилина из фенолпротолигнина уменьшается до 1/5 всего протолигнина. На основании полученных эксперим. данных обсужден механизм растворения лигнина низкой степени сульфирования и уточнено отношение между активными группами лигнина (фенольные или сульфитные) и выходом ванилина. Часть 17 см. РЖХим, 1958, 51656. Л. Михеева

69400. **Источники лигнина и перспективы его использования. Хатихама,** Chem. Ind. (Japan.), Кагаку когё, 1956, 7, № 9, 6—12 (японск.) Обзор. Библ. 26 назв.

69401. **Характеристика хлора в хлорлигнинах. II. Полчин** (Charakteristika chlóru v chlórlignínoch. II. Polčin Ján), Chem. zvesti, 1958, 12, № 1, 60—66 (словацк.; рез. русск., нем.)

Приведены результаты исследования кинетики отщепления хлора при омылении 5, 10, 25%-ным NaOH и 0,20, 50 и 100° образцов хлорлигнинов, полученных в различных условиях (хлорирование в воде, в CH_3OH, в CCl_4, NaOCl). Подтверждена установленная ранее зависимость, что наиболее лабильным хлором при омылении NaOH, как и при омылении Na_2CO_3 и водой, является хлор боковой цепи лигнина (Л) и наиболее прочно связанным хлор, присоединившийся к аромагич. ядру; бо́льший процент хлора из общего кол-ва хлора, присоединившегося к Л, присоединяется к его боковой цепи. Реакционная способность алифатич. хлора неодинакова. Для исследования были взяты Л, изолированные из щелоков от натронных и сульфатных варок. Часть I см. РЖХим, 1957, 13677. Из резюме автора

69402. **Регулирование и уход за прибором «Моно» для определения SO_2 в печных газах. Апостол, Гаврилеску** (Reglarea şi întreţinerea aparatului «Mono» pentru dozarea procentului de SO_2 din gazele de cuptor. Apostol V., Gavrilescu Ch.), Celuloză şi hîrtie, 1958, 7, № 4, 152—154 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

69403. **Возрастающее значение прессфайнеров. Гинавен, Адамс** (A progress report on pressafiners. Ginaven H. E., Adams A. H.), Canad. Pulp and Paper Ind., 1957, 10, № 3, 53; Paper Ind., 1957, 38, № 10, 850—860; South. Pulp and Paper Manufacturer, 1957, 20, № 2, 54, 56 (англ.)

Промывка целлюлозы (Ц) при помощи отжима на винтовом прессе имеет много преимуществ при произ-ве Ц с высоким выходом (повышение ее прочности при относительно невысокой садкости, лучшее освобождение от щелока и быстрое высушивание Ц). Варочная жидкость может быть отжата при ее конц-ии в котле. Прессфайнеры (П) выполняют три функции: отжимают жидкость от щепы и массы, дефибрируют пучки и оказывают испаряющее действие на прессуемый материал. Этим способом отделяется жидкость от волокна без добавки воды. Хотя полное отделение жидкости от твердого тела невозможно, прессование облегчает последующую операцию промывки. П в настоящее время применяют для отжима щепы (Щ) перед рафинированием в произ-ве изоляционного картона (К), а также для отжима каустика от Щ после обработки ее щелочью в произ-ве некоторых видов К. Их применяют также для отжима варочного щелока после варки Щ в котлах непрерывного действия в произ-ве гофрированного К и для отжима осиновой Щ после варки по нейтрально-сульфитному способу. Установлено, что метод дает снижение в потреблении мощности на рафинирование 20—25%, повышает садкость массы на 20—30% и увеличивает срок службы сукон и сеток бумажной машины. Интенсивное трение и прессование в П оказывает хорошее фибриллирующее действие на волокно. Тепло, освобождающееся из массы, в комбинации с естественной влагой создает эффект испарения, что

сообщает нужные свойства волокнам для изоляционного и жесткого К. С. Иванов

69404. **О расчете обмуровки сульфитцеллюлозных варочных котлов. Томас** (Design factors for brick linings in sulphite pulp digesters. Thomas Beaumont), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, **58**, № 12, 139—145 (англ.)

Приводятся соображения и перечисляются факторы, которые необходимо учитывать при расчете обмуровки: качество глины и характеристика плиток, р-ров, замазок для расшивки швов, увеличение объема обмуровки во время эксплуатации, влияние давления и т-ры, размеров, формы и толщины стенок металлич. кожуха котлов. А. Попов

69405. **Определение волокон весенней и летней древесины посредством вторичной флуоресценции. Йайме, Бауэр** (Die Unterscheidung von Früh- und Spätholzfasern durch sekundäre Fluoreszenz. Jayme Georg, Bauer Gerhard), Holzforschung, 1957, **11**, № 1, 16—18 (нем.; рез. англ.)

Методом флуоресцентной микроскопии исследованы образцы сульфитной и сульфатной целлюлозы, полученной из весенней и летней древесины ели. При применении тиазолового желтого, а также тиофлавина S (0,05% р-р, экспозиция 2 мин.) флуоресценция (Ф) волокна весенней древесины желто-зеленая, а волокон поздней — голубая, так как клеточные стенки волокон летней древесины отличаются более плотной упаковкой и поглощают меньше красителя. Ф клеточных стенок механически разрыхленных волокон летней древесины также желто-зеленая. Отбелка увеличивает интенсивность Ф. Ф небеленой сульфитной целлюлозы ярче, чем сульфатной. Н. Рудакова

69406. **Применение комплексометрического объемного анализа в производстве целлюлозы. Филипп, Хойме** (Einsatz der Komplexometrischen Maßanalyse in der Zellstoffindustrie. Philipp Burkart, Hoyme Horst), Zellstoff und Papier, 1957, **6**, № 7, 205—208 (нем.)

Кратко изложены основы комплексометрич. способа (КС) определения катионов и анионов титрованием р-ром этилендиаминтетрауксусной к-ты (I) или ди-Na-соли I в присутствии (в зависимости от pH и других условий) красителей мурексида (II) или эриохром черного T (III). КС применяют для определения СА и Mg в воде (жесткость), в извести и доломите, в сульфитных щелоках и в целлюлозе (Ц), для определения Cu в медноаммиачных р-рах (МАР) и в р-рах Ц в МАР, определения Fe в золе Ц и р-рах NaOH, определения сульфатов в сульфатном варочном щелоке, COOH в Ц и сульфидов в черных щелоках. Ca титруют в присутствии II, Mg — III. Определение Cu этим способом проводят в присутствии II, причем ионы SO_4, Cl, NO_3 и щел. металлов не препятствуют определению Cu, а результаты определения более точны и лучше воспроизводимы, чем при определении Cu электролизом. Fe в Ц определяют кратковременным кипячением Ц с HCl-к-той в присутствии HNO_3 и титрованием I в присутствии вариамин голубого; результаты микроопределения значительно точнее и лучше воспроизводимы чем колориметрич. определение Fe. Сульфаты определяют осаждением $BaCl_2$ и титрованием избытка последнего р-ром I, причем присутствие больших кол-в в сульфитных и сульфидных ионов не препятствует определению; сульфидную S можно окислять Br и определять общее кол-во SO_4''. При определении COOH в Ц, насыщением Ц ацетатом Zn (2 часа) и титрованием последнего I в присутствии III до и после обработки Ц получены хорошо воспроизводимые результаты. Предварительные опыты титрования сульфидов в белых и черных щелоках сравнительно с йодометрич., газоаналитич., потенциометрич. и полярографич. способами дали хорошие результаты: относительная точность (при большей простоте и быстроте) 1—2% вполне достаточна для производственного способа контроля. Ю. Вендельштейн

69407. **Замечания по поводу определения карбоксильных групп в целлюлозе. Франсон, Самуэльсон, Бодфошс, Эн** (Note on the determination of carboxyl groups in cellulose. Franzon Olle, Samuelson Olof, Bodforss Bengt, Ehn Erik), Svensk papperstidn., 1957, **60**, № 19, 706—707 (англ.; рез. шведск., нем.)

При определении COOH-групп в целлюлозе (Ц) посредством титрования щелочью предварительно обрабатывают Ц разб. HCl с целью замещения присутствующих в Ц катионов на ионы водорода. Перед титрованием HCl должна быть полностью удалена вымыванием водой. В целях изучения процесса вымывания HCl из Ц водой применяли радиоактивную HCl и измеряли радиацию образца Ц по мере обработки ее водой. Установлено, что HCl очень легко вымывается из Ц, причем вода применялась в сравнительно малых кол-вах (1 *мл* деионизированной воды на 10 *мг* Ц). При первой обработке водой из Ц удаляется почти вся HCl, а после трех обработок в Ц нельзя обнаружить даже следов HCl. В. Высотская

69408. **Титрование нестабилизированных нитратов целлюлозы. Ганьон, Кирстед, Ньюболд** (Slurry titrations of unstabilized cellulose nitrate. Gagnon Paul E., Keirstead Karl F., Newbold Brian T.), Canad. J. Chem., 1958, **36**, № 4, 672—677 (англ.)

Содержание сернокислых эфиров (I) в нестабилизированной нитроцеллюлозе (НЦ) определяют титрованием взвеси НЦ в дистил. воде 0,01 н. р-ром KOH; конец титрования устанавливают электрометрич. определением pH (так называемый slurry-метод). Этот метод дает результаты, сходные с результатами определения содержания I титрованием р-ров нестабилизированной НЦ в смеси 90 *г* ацетона на 10 *г* воды и по методу 24-час. гидролиза НЦ. Метод применим только для анализа нестабилизированной НЦ, содержащей большие кол-ва I и только для НЦ, полученных из древесных целлюлоз. Для НЦ из хлопковой целлюлозы получаются неудовлетворительные результаты. А. Закощиков

69409. **Определение вредной смолы флотацией целлюлозы. Некоторые изменения оригинального метода определения. Магдалик** (Stanovenie škodlivej živice flotacion buničiny niektoré zmeny v povodnej metóde stanovenia. Mahdalík), Papír a celulosa, 1958, **13**, № 4, 77—78 (словацк.; рез. русск., нем., англ.)

Исследованы все известные методы определения вредной смолы и установлено, что наилучшие результаты дает метод Стрёла и Тевенса. Этот метод изменен автором для промышленного применения. Описано определение вредной смолы измененным методом. Резюме автора

69410. **Применение гексаметафосфата натрия для устранения смоляных затруднений. Нагродский И. А., Левашов А. П.**, Бум. пром-сть, 1958, № 4, 18—21

Проведены опыты по исследованию отложений смолы (С) в мельнице ЦРА (типа Иокро) при размоле в ней массы с добавлением гексаметафосфата натрия (I) в кол-ве 1—2% от веса волокна. Установлено, что когда в массу вводили I, сетка машины оставалась чистой и останавливать ее специально для удаления С не приходилось. Темная, сухая и почти не липкая С осаждалась лишь на шаберах прессовых валов, не вызывая особых затруднений в работе машин. Валы прессов машины при применении I

также были чистыми, на фартуке С вообще не откладывалась. А. Хованская

69411. **О рациональном численном выражении понятия «точность регулирования» для регулятора плотности бумажной массы. Хасман** (Wie kann der Begriff «REGULIERGENAUIGKEIT» eines Stoffdichtereglers zahlenmäßig zweckmäßig formuliert werden. Hassmann Franz), Wochenbl. Papierfabr., 1957, 85, № 7, 239 (нем.)

69412. **Потемнение и последующая жесткость бумаги, содержащей красящий пигмент, не отражающий фиолетовые и синие лучи. Штилер** (Dunkel — und Nachhärtung von Pigmentpapier. Stiehler H.), Papier und Druck, 1956, 5, № 8, Typographie 120—123 (нем.)

69413. **О теории и практике смоляной проклейки бумаги. Сообщение II. Состав осадков, полученных из омыленных смоляных клеев с помощью сульфата алюминия. Яйме, Зейдель** (Beiträge zur Theorie und Praxis der Harzleimung des Papiers. 2. Mitt. Die Zusammensetzung der aus vollverseiften Harzleimen mit Aluminiumsulfat entstehenden Fällungen. Jayme Georg, Seidel Walter), Wochenbl. Papierfabr., 1955, 83, 947—952 (нем.)

II. Исследованы путем определения растворимости в различных р-рителях осадки, полученные при осаждении $Al_2(SO_4)_3$ (I) омыленных смоляных клеев. Установлено, что при прибавлении I к смоляным мылам в водн. р-ре при pH 4,5 образуется только трирезинат Al; $Al(OH)_3$ не соосаждается в значительных кол-вах. В смоляных осадках дирезинат Al не содержится. Полученный трирезинат Al устойчив в чисто водн. среде, и только будучи растворен в определенных органич. р-рителях, гидролитич. расщепляется следами воды в нерастворенный дирезинат Al. Гидролиз растворенного трирезината Al зависит от различных факторов. Чувствительность растворенного трирезината Al по отношению к следам воды различна для разных р-рителей и увеличивается в следующем порядке: хлороформ, метиленхлорид, бензол, эфир и петр. эфир. Растворенный в хлороформе трирезинат Al очень устойчив. Состав смолы зависит также от гидролиза растворенного трирезината Al. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 52341. М. Старосельская

69414. **О выпуске на рынок бумаги из синтетических волокон. Фурвик** (Papper av syntetfibrer i marknaden nästa år. Furvik Nils-Bertil), Plastvärlden, 1957, 7, № 9, 416 (шведск.)

Технология бумаги (Б) из синтетич. волокон разработана фирмой Дюпон вместе со специалистами бумажного произ-ва. Для этой Б используют волокна найлона, дакрона и орлона, их нарезают на отрезки длиной 6—3 *мм* и связывают или эмульсиями синтетич. смол или добавлением термопластич. волокон. Описываемые Б используют в качестве текстильных изделий и спец. сортов Б. Сопротивление раздиру новых Б в 10 раз больше, чем у крафт-бумаги, а сопротивление излому соответственно больше в 100 раз. Стоимость новой Б составляет в США $\sim 3/4$ стоимости текстильной хлопковой ткани. М. Нагорский

69415. **Приготовление эмульсированной кальки. Горазеев Г.,** За индустр. Рязань. Бюл. техн.-экон. информ., 1958, № 4, 29

Приведены 2 рецептуры эмульсий, пригодных для произ-ва заменителя карандашной кальки. А. Х.

69416. **Развитие техники производства японской бумаги. Хаяси,** Сипа гикёсу, J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind., 1957, 11, № 5, 355—359 (японск.)

69417. **Ячеистая бумага для упаковки авиационных грузов. Вуд** (Honeycomb paper for protection of air cargo. Wood W. C.), Fire Control Notes, 1957, 18, № 4, 158—160 (англ.)

Для упаковки авиационных грузов и предохранения их от ударов и повреждения предложено использовать ячеистую бумагу (ЯБ); она имитирует пчелиные соты, оклеенные с торцовых сторон обычной крафт-бумагой. Размер ячеек-сот и плотность бумаги можно варьировать в широких пределах. ЯБ эффективнее фанерных или деревянных ящиков. Сбрасывание с самолета на парашюте упакованного в ЯБ груза позволяет увеличить вес его более, чем в два раза. А. Попов

69418. **Облагораживание бумаги путем покрытия дисперсиями. Барле** (Förädling av papper genom bestrykning med dispersioner. Barle Gunnar), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 18, 682—684 (шведск.)

Для покрытий бумаги (Б) применяют полимеры винилиденхлорида, сополимеры винилхлорида, винилацетата и стирола и др. Покрытия толщиной в 20 μ и весом от 23 *г/м²* дают хорошие результаты. Для нанесения дисперсий на Б используют спец. машину с приспособлением (airbrush) для удаления избытка дисперсии потоком воздуха. Вся установка для покрытия Б водн. дисперсиями состоит из раската, наносящего устройства с приспособлением для образования воздушного потока, сушильного канала с ИК-облучателями, фестонной части и ширильными приспособлениями, ИК-облучателей, холодильного цилиндра и наката. М. Нагорский

69419. **Акриловые эмульсии для покрытия бумаги. Часть II. Рекомендуемые рецептуры для нанесения покрытий различными способами. Шуккер** (Acrylic emulsions for paper coatings. Part II.— Recommended coating formulations for specific types of coating processes. Schucker F. L.), Paper Ind., 1957, 39, № 7, 594—596 (англ.)

Приведен ряд рецептур на основе полиакриловых смол в зависимости от применяемого оборудования и от способа нанесения покрытий (шабером, в клеильном прессе, на каландре, на вальцах, щетками и др.). Часть I см. РЖХим, 1958, 27329. Э. Т.

69420. **О жиронепроницаемых покрытиях из эмульсии поливинилацетата. Аргана** (On-machine greaseproof coatings with polyvinyl acetate emulsion. Argana C. P.), Tappi, 1957, 40, № 1, 54—57 (англ.) См. РЖХим, 1957, 56107. А. С.

69421. **Способность древесных волокон к отдаче воды. Часть I. Влияние смешивания крафт-целлюлозы из южной сосны различной степени садкости на конечную садкость массы и ее физические свойства. Эр** (The drainage properties of wood fibers. Part 1. The effect of blending southern pine kraft pulp at varied freeness upon ultimate freeness and physical properties. Ayer James E.), Tappi, 1957, 40, № 1, 36—38 (англ.)

Исследовано влияние смешивания крафт-целлюлоз различной степени садкости на конечную садкость готовой композиции и физич. свойства полученной из этой массы бумаги (Б). Для этой цели применяли сосновую крафт-целлюлозу. Установлена математич. зависимость между садкостью смешиваемых целлюлоз и садкостью полученной смеси. Время, затраченное на размол отдельных компонентов, пропорционально садкости массы, механич. же прочность Б, изготовленной из массы, не отражает показателей садкости массы отдельных компонентов и времени, затраченного на их размол. Высказано мнение, что максим. показатели Б на продавливание, разрыв и растяжение при определенной садкости массы или затрате энергии на размол зависят от садкости массы и затраты энергии на размол отдельных компонентов. С. Иванов

69422. **Пластические покрытия и пленки для бумажной промышленности. Хелмс** (Plästic coatings and films for the paper industry. Helms J. F.), Paper Box and Bag Maker, 1957, Sept., 144—148 (англ.)
См. РЖХим, 1958, 23505.

69423. **Проклейка бумаги битумной эмульсией. Попович** (Incleierea hîrtiei cu emulsie de bitum. Popovici Viorica), An. Inst. cercetări şi experim. ind. lemn. şi hîrt., 1953, № 13, 211—224 (рум.; рез. русск., франц.)
Исследована возможность замены канифольной эмульсии (КЭ), применяемой для проклейки бумаги (Б), битумной эмульсией (БЭ). В лаборатории были получены 3 вида БЭ на канифольном мыле, мыле из нафтеновых к-т и сульфатном мыле и проведена пробная проклейка Б. Лучшие результаты дала БЭ на сульфатном мыле. Установлено, что Б, проклеенная 1%-ной БЭ, обладает большим сопротивлением к растяжению и большим числом двойных перегибов, по сравнению с Б, проклеенной КЭ. Из резюме автора

69424. **Натрийкарбоксиметилцеллюлоза (СМС) для целей поверхностной проклейки. Науклер** (CMC för ytlimning. Naucler Bengt), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 18, 653—656 (шведск.; рез. англ., нем.)
Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) используют для поверхностной проклейки бумаги (Б) и картона и соответственно заменяют ею крахмал. 1 ч. КМЦ заменяет 5—10 ч. крахмала. Проклейку водн. р-рами препарата КМЦ используют для разных целей, такая проклейка устраняет пыление Б, препятствует глубокому проникновению в Б печатной краски и повышает прочность поверхностного слоя Б. М. Нагорский

69425. **Изучение на опытной установке применения крахмала и карбоксиметилцеллюлозы для проклейки в прессе. Арнеберг** (Modellversuche zur Verwendung von Stärke und CMC in der Leimpresse. Arneberg Örnulf), Das Papier, 1958, 12, № 5—6, 81—86 (нем.; рез. англ., франц.)
Клеильный пресс, включенный в бумагоделательную машину, широко применяют в США и в Европе. Приведены результаты опытов по выяснению основных вопросов проклейки, проделанных на небольшой модели бумагоделательной машины с шириной полотна 60 *см* и линейным давлением на валах пресса для проклейки 1 *кГ/см* (в прессах для проклейки у бумажных машин оно равно 10—20 *кГ/см*). Изучена проклейка офсетной бумаги (Б), содержащей древесную массу, р-рами различных сортов крахмала (К) и карбоксиметилцеллюлоз (КМЦ). Кол-во клея, удерживаемого Б, изменяется пропорционально логарифму вязкости р-ра для проклейки. При одинаковой вязкости проклеивающих р-ров К удерживается на 20% больше, чем КМЦ. Одинаковый эффект проклейки (по разрывной длине Б и по прочности поверхностного слоя) достигается при нанесении ~3% К и только 1,0% КМЦ. Р-ры из КМЦ имеют значительно более высокую вязкость, чем р-ры К. При применении клеящего р-ра с пигментом отношение проклеивающего в-ва к весу пигмента, при котором еще сохраняются механич. свойства Б, для крахмала равно 1 : 4, для КМЦ 1 : 6. Применение больших кол-в пигментов ведет к ухудшению механич. свойств бумаги. А. Закощиков

69426. **Камеди, применяемые в качестве добавок при производстве бумаги. Голдстейн** (Gums as wet-end additives in paper. Goldstein Arthur M.), Tappi, 1957, 40, № 9, A180—A182 (англ.)
Камеди (бобов рожкового дерева, гуара, карайи), широко применяемые в бумажном произ-ве для проклейки, представляют в основном ацетилированные производные полисахаридов. Большинство из них содержит галактоманнан. Указаны бумаги и картоны, при изготовлении которых применяются эти камеди. Е. Гурвич

69427. **Применение маисового крахмала в мокрой части машины. Лукас, Медоуэлл** (Corn starch at the wet end. Lucas Daniel E., Medowell Clifford J.), Indian Pulp and Paper, 1958, 12, № 7, 339—342. Repr-Paper Maker. (англ.)
Крахмальную проклейку в массе применяют в больших масштабах для улучшения физ.-мех. свойств бумаги (Б): сопротивления разрыву и продавливанию, поверхностной прочности, сопротивления истиранию и выщипыванию, а также качества отделки Б. Применяют различные виды крахмала (К), сырой (невареный) К, различные виды модифицированных К в клейстеризованном виде (эфиры К) (окисленный или хлорированный К и др.). Сырой (невареный) К применяют главным образом при выработке толстых Б и картонов, клейстеризованный К — для Б средней плотности и тонких Б. Второй метод считается более эффективным. Варку К производят при 77—85° при конц-ии 10—12%, подачу клейстера в бумажную массу чаще всего производят в смесительный насос бумажной машины. К применяют при выработке шелковки, оберточных, журнальных, жиронепроницаемых, блестящих, писчих и документных Б, а также спец. картонов. Расход крахмала 0,5—2% от веса волокна. С. Иванов

69428. **Влияние развития упаковочных средств на бумажную промышленность. Часть 3. Упаковочное оборудование; направления в развитии упаковочных средств. Калкин, Парсонс** (The impact of packaging on the paper industry. Part 3. Packaging machinery; trends in packaging. Calkin John B., Parsons John L.), Paper Ind., 1957, 39, № 4, 320—321 (англ.)
В настоящее время пром-сть располагает оборудованием для произ-ва картонных, гофрированных и жестких ящиков, контейнеров, сосудов из волокна, бумажных бутылок, эластичной упаковки, в том числе мешков, пакетов и кульков всевозможных типов, слоистых материалов на бумажной основе и др. Считают, что потребность в гофрированной таре в ближайшие 20 лет удвоится; аналогичная картина — в потребности многослойных мешков. Потребность в бумажных бочках повысится в 5 раз, а в бумаге и картоне для упаковки удвоится. Бумажная упаковка сейчас вытесняет металлич. и деревянную. Создается бумажная упаковка с улучшенными качествами: влагопрочная, задерживающая коррозию, металлизированная, обработанная пластиками разных типов и др. Часть 2 см. РЖХим, 1958, 23515. С. Иванов

69429. **Новая картонная фабрика.—** (Container Corp.'s newest board mill provides integrated operation at Santa Clara.—), Paper Trade J., 1957, 141, № 49, 38—41 (англ.)
Приведено подробное описание новой картонной ф-ки производительностью ~150 *т/сутки* (являющейся отделом фирмы по выпуску картонной тары) и установленного на ней оборудования; перечислен ассортимент выпускаемого картона. А. Попов

69430. **Применение связующего при одностороннем и двустороннем покрытии. Гётч** (Adhesive application on the singlefacer and doublefacer. Goettsch Walter M.), Tappi, 1956, 39, № 7, A143—A145 (англ.)
Рассмотрены особенности работы механич. приспособлений (МП) (валики, шабера и др.), используемых для нанесения связующего на поверхность гофрируемого картона (К); отмечена необходимость поддержания определенного соотношения скоростей движения полотна К и МП с учетом вязкости связующего. Для получения тонкой, равномерной и гладкой пленки

связующего на поверхности К при более низких вязкостях связующего необходимо поддерживать более низкую относительную скорость МП, а при более высоких вязкостях — более высокую относительную скорость МП. Отмечается целесообразность работы при низких т-рах, устраняющих усадку и коробление. М. Белецкая

69431. **Новый аппарат для кондиционирования влаги в бумаге. Энгел** (New Web conditioner controls addition of moisture to paper. Engel Lawrence), Tappi, 1957, 40, № 11, A202—A204 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 20100.

69432. **Основные исследования по флотационным ловушкам в бумажной промышленности. Вульч, Хогенкамп** (Grundlegende Untersuchungen an Flotationsstoffängern in der Papierindustrie. Wultsch F., Hogenkamp H.), Wochenbl. Papierfabr., 1957, 85, № 8, 283—292, 294 (нем.)

Рассмотрена теория процесса флотации применительно к особенностям работы и эффективности использования ловушек флотационного типа систем: Адка, Свен-Педерсен, Савалла и Крофта. М. Белецкая

69433. **Рафинирование (1). Жюльен** (Le raffinage. (1). Jullien André), Papeterie, 1957, 79, № 3, 155, 157, 159, 161, 163 (франц.)

Рассмотрены конфигурация ванны ролла, конструкция размалывающего барабана, механизм присадки барабана, особенности поверхности размалывающей гарнитуры; приведены характеристики роллов старого и современного типов и теоретич. соображения, обусловливающие выбор аппаратов для размола. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 27339. М. Белецкая

69434. **Центробежный очиститель Берда. Троленд** (Bird centrifugal cleaners. Troland E. P.), Tappi, 1957, 40, № 1, A145—A152 (англ.)

Описан принцип действия и устройство центробежного очистителя Берда, состоящего из первичного и вторичного аппарата, работающих по двухступенчатой схеме сортирования. Эти аппараты выпускаются трех различных величин с диаметром первичных очистительных труб 150—300 *мм* и вторичных 50—150 *мм*, рассчитанных на производительность с 1,1 до 5,5 $м^3/мин$. С. Иванов

69435. **Установка консолидейтед для поверхностной окраски бумаги. Диккерман** (The consolidated coater. Dickerman G. K.), Tappi, 1957, 40, № 8, A152 (англ.)

Установка состоит из двух больших валов, наносящих покрытие, к ним примыкают расположенные горизонтально дозирующие и распределительные валики, растирающие и передающие краску красильным валам. Величина окрашивающего слоя регулируется в пределах 4—25 $г/м^2$ на сторону путем изменения давления между дозирующими валиками и скорости их вращения, которая нормально несколько ниже скорости движения бумажного полотна. Один из распределительных валиков в каждом ряду имеет прямолинейно-возвратное движение вдоль оси валика с целью устранения продольных полос при нанесении окрашивающих слоев. Установки работают на бумагоделательных машинах, имеющих рабочую ширину до 4,45 *м* и скорость до 510 *м/мин.* Оптимальная конц-ия краски 48—62%. Используется для нанесения всевозможных покрытий, включая восковые эмульсии, фенольные смолы и меловые покрытия. С. Иванов

69436. **Устройство для поверхностной окраски с помощью воздушного шабера. Фрост** (Air knife coater. Frost F. H.), Tappi, 1957, 40, № 8, A 152—A 153 (англ.)

Покровный слой наносится на бумагу (Б) валиком, погруженным в ванну с краской, а избыток краски с Б снимается воздушным шабером. В качестве недостатков установки отмечены следующие: плохое действие при использовании густой краски и при высоких скоростях бумажного полотна > 360 *м/мин*; одинаковый слой краски, оставляемый воздушным шабером на поверхности Б, независимо от наличия на ней углублений или бугорков. Воздушный шабер не пригоден для заполнения краской неровности на поверхности Б, а также при использовании летучих р-рителей в покровной краске. Достоинством установки является: простота обслуживания, равномерность окраски, широкий диапазон в весе наносимого слоя, меньший расход связывающих в-в для краски и легкая регулировка толщины покровного слоя. Применяется для лакирования поверхности Б, нанесения фотоэмульсии, абразивных материалов и изготовления меловых Б. С. И.

69437. **Поверхностная окраска с помощью сглаживающих валиков. Холл** (Smoothing roll coaters. Hall H. R.), Tappi, 1957, 40, № 8, A 154 (англ.)

Установка для двухсторонней окраски бумаги (Б) сходна с клеильным прессом. Краска наносится на верхнюю сторону Б рядом сопел, расположенных перед окрашивающими отжимными валами пресса, нижняя же сторона Б окрашивается нижним валом, погруженным в ванну с краской. Между валами окрашивающего пресса поддерживается регулируемый зазор, чем и обусловливается вес покровного слоя. Регулирование веса покровного слоя достигается частично регулированием вязкости краски. За окрашивающим прессом располагаются 6 сглаживающих валиков (по три с каждой стороны), вращающихся в обратном направлении против хода Б. Сушка Б фестонная. В установке для одностороннего нанесения краска наносится валиком, избыток ее снимается шаберным валиком и разравнивается четырьмя сглаживающимися валиками, вращающимися против хода Б и имеющими, кроме того, комбинированное боковое движение для устранения полос в окраске. Описанные установки мало чувствительны к изменению вязкости краски, их недостаток — возможность образования продольных полос в Б. Указанные методы наиболее пригодны для обработки высокосортных Б. С. Иванов

69438. **Установка для поверхностной окраски с помощью скользящего лезвия. Ричардсон** (The trailing blade coater. Richardson Charles A.), Tappi, 1957, 40, № 8, A155—A156 (англ.)

Установка состоит из питательного желоба с краской, гибкого стального лезвия, скользящего по поверхности бумаги (Б), огибающей несущий валик, с помощью которого краска в нужном кол-ве наносится на Б. Сушку окрашенной Б производят воздухом. Толщина покровного слоя зависит от впитывающей способности Б, конц-ии краски и рабочей скорости и обычно составляет 13—15 $г/м^2$ при 50—52%-ной конц-ии и 20 $г/м^2$ при 88%-ной конц-ии краски. Рабочая скорость установки 420—450 *м/мин.* Применяется для одно- и двухстороннего покрытия Б. С. Иванов

69439. **Комбинированные установки для поверхностной окраски. Вогт** (Combined locks coater. Vogt R. A.), Tappi, 1957, 40, № 8, A156—A157 (англ.)

Описаны конструкции и принцип действия установок для поверхностной окраски бумаги (Б) в различных частях бумагоделательной машины: с помощью равнителя, мокрого пресса, сглаживающего пресса, обратного пресса в сушильной части машины. В первом случае можно наносить до 27 $г/м^3$ краски на одну сторону Б, обратный пресс окрашивает одновременно обе стороны Б. С. Иванов

69440. **Поверхностная окраска с помощью гравировального вала. Уэлливер** (Gravure roll coater. Welliver W. E.), Tappi, 1957, 40, № 8, A157—A158 (англ.)

Установка для поверхностной окраски бумаги со-

стоит из питательного валика, накатного гравировального печатного вала, шабера, офсетного вала, покрытого резиной, и обратного вала. Краска поступает к накатному валу и избыток ее снимается шабером. Обрезиненный офсетный вал, вращающийся в контакте с накатным валом в том же направлении, забирает краску из углублений накатного валика и передает ее поверхности бумаги. Установка может применяться для одностороннего и двухстороннего нанесения краски одновременно. Конц-ия краски 50—65%. Недостатком установки является малая гибкость в изменении веса слоя. С. Иванов

69441. **Требования к производительности вакуум-насосов бумагоделательных машин. Грин, Кинг** (Vacuum capacita requirements of paper machines. Green Fred W., King Russell N.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1958, **59**, № C, 272—278 (англ.)

Рассмотрены функции вакуум-системы в разных частях бумагоделательной машины. Подчеркнута важность надлежащего выбора вакуум-насосов. Приведены эксперим. данные о вакуум-системах для ряда действующих машин, а также эмпирич. данные, основанные на лабор. изучении. Предложены кривые для оценки переменных факторов, влияющих на работу машин и мощность вакуум-насосов, и сделано сравнение полученных результатов с теоретич. расчетами по ф-лам. С помощью данных статистич. анализа выведена серия коэф. для определения производительности вакуум-насосов. С. Иванов

69442. **Новые сушильные сукна. Сватонь, Вейнфурт** (Moderní sušicí plstěnce. Svatoň M., Weinfurt M.), Papír a celulosa, 1958, **13**, № 4, 81—84 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Обзор современных сукон бумагоделательных машин (сукна из хлопка, синтетич. волокон и асбеста). Рассмотрена целесообразность применения полиамидных и полиэфирных волокон и их сочетаний с хлопком и асбестом. Для сукон, изготовленных из нового сырья, характерны большой срок службы, хим. и термоустойчивость. Структура сукон рассмотрена также и с электростатич. точки зрения их свойств. Резюме автора

69443. **Требования, предъявляемые к сукнам, и улучшение переплетения. Питерс, Скир, Уиккер** (Requirements and improvements in felt design. Peters I. H., Skeer J. D., Wicker D. B.), Tappi, 1957, **40**, № 9, 730—733 (англ.)

Рассмотрено влияние качества (рисунка, переплетения) сукон (С) на отделку бумаги (Б) и картона, а также их роль в процессе произ-ва. Степень отделки Б колеблется в зависимости от качества С. Хим. обработка Б и применение синтетич. волокна допускают использование более тонких С, что соответственно улучшает качество поверхности Б и картона. Применение тонких С возможно при тщательной очистке оборудования. Перемена сорта С может производиться по указанию инженерно-технич. персонала. Е. Гурвич

69444. **Эксплуатационная характеристика мокрых сукон бумагоделательной машины. IV. Роль железистых бактерий при забивании пор сукон. Дрешер** (Performance of paper machine wet felts. IV. Role of iron bacteria in the plugging of felts. Drescher R. F.), Tappi, 1957, **40**, № 11, 904—910 (англ.)

На присутствие железистых бактерий *Sphaerotilus natans* (*S. n.*) были исследованы 50 машинных мокрых сукон с 13 предприятий. Чистые культуры этих бактерий выращивали в различных лабор. условиях и испытывали их способность забивать поры мокрых сукон. Установлено, что бактерии *S. n.* составляют часть микрофлоры в системе оборотных вод бумажных ф-к. Они часто образуют клейкие хлопья, связывая нити сукна и способствуя связыванию в-в, входящих в композицию бумажной массы (клей, каолин и др.). *S. n.* обладают также способностью отлагать гидроокись железа из его солей в системе производственных вод. Таким образом происходит накопление гидроокиси железа, положительные заряды ее притягивают отрицательно заряженные частицы канифоли, каолина и мелких волокон, способствуя забиванию пор сукна. Библ. 13 назв. Часть III см. РЖХим, 1957, 13685. С. Иванов

69445. **Механическое фракционирование структурированных полидисперсных систем. Рейзинь Р. Э.**, LatzPSR Zinātnu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1958, № 2, 75—81 (рез. лат.)

Показано, что разделение механич. путем структурированных полидисперсий на фракции с разными физ.-хим. свойствами основано на использовании различия в пластично-вязких свойствах отдельных фракций (непрерывный размол в роллах с фракционированием массы). Установлено, что механич. путем по методу Щеглова-Рейзиня (при размоле как в промышленных роллах емк. 5 *м*^{3} с барабаном в диам. 1,35 *м*, так и в маленьком лабор. фракционере емк. 0,2 *л*, с барабаном в диам. 5 *см*) можно разделить на более узкие фракции структурированные полидисперсии (целлюлозно-волокнистые суспензии разной степени дисперсности, суспензии асбеста и каолина, р-р вискозы) при значительной их конц-ии (2—4%). Новый метод фракционирования внедрен в бумажную пром-сть. А. Хованская

69446. **Адсорбционный метод определения удельной внешней поверхности суспензий целлюлозы в процессе размола. Винецкая Е. Я.**, Бум. пром-сть, 1958, № 4, 6—9

Приведены способ приготовления колл. р-ра конго с неизменяющейся фиолетовой окраской и калибровочная кривая зависимости оптич. плотности от конц-ии р-ра конго. Для определения адсорбции (А) колл. р-ра конго суспензией целлюлозы (СЦ) на различных стадиях размола СЦ разбавляют водой до конц-ии 1,0—1,3% и тщательно перемешивают, затем отбирают в мензурку 100 *мл* водн. СЦ и пропускают ее через воронку Бюхнера с батистовым фильтром. Фильтрат в кол-ве 90 *мл* удаляют, а остатки его и бумажную массу переносят в стакан гомогенизатора или в мешалку со скоростью перемешивания 300 об/мин в течение 10 мин. В стакан гомогенизатора после разбивания массы стеклянной палочкой добавляют 15 *мл* буферного р-ра (рН 3,8—4,0) и 37 *мл* колл. р-ра конго. Окрашенную в фиолетовый цвет массу пропускают через стеклянный фильтр № 3; полученный фильтрат разбавляют буфером (рН 3,8—4,0) и колориметрируют. Приведены ф-лы для определения кол-ва адсорбированного колл. р-ра конго и уд. внешней поверхности СЦ. На основе равновесных значений вычислена уд. внешняя поверхность волокна для каждой стадии его разработки. Установлено, что адсорбционная способность волокна возрастает с увеличением степени его разработки и что повышение значений адсорбции X/m (равновесная адсорбция колл. конго 1 ч. целлюлозы) является критерием уд. внешней поверхности СЦ при их размоле. По кривой зависимости уд. внешней поверхности (*S*) СЦ от времени размола $S = f(t)$ можно определить оптимальное время, необходимое для получения хорошо фибриллированного волокна. А. Хованская

69447 П. **Способ окорки дерева** (Procédé pour débarrasser les bois de leurs écorces) [Henri Cassen]. Франц. пат. 1130593, 7.02.57

Для быстрой окорки дерева его обрабатывают насыщ. паром при 130—150° и давл. 1,5—5 *кГ/см*^{3} в течение 5—20 мин. Свежесрубленное, не высушенное

дерево можно обрабатывать **15—30 мин. паром при** 110—120°. Сравнительно с обычной механич. окоркой дерева патентуемый способ **экономит 5—10% на по**терях древесины, что является существенным преимуществом при большом тоннаже окоряемой древесины. Ю. Вендельштейн

69448 П. **Предупреждение смоляных затруднений при производстве целлюлозы путем окисления смолистых веществ действием инфракрасных лучей и токов высокой частоты. Ямаути** (Yamauchi Shunta). Японск. пат. 3304, 7.05.56

Размолотую целлюлозу или сульфитную целлюлозу подвергают действию ИК-лучей или токов высокой частоты с целью окисления содержащихся в них смолистых в-в. В результате вязкость целлюлозы уменьшается и предупреждаются смоляные затруднения в бумажном произ-ве. Э. Тукачинская

69449 П. **Производство из багассы высококачественной целлюлозы для искусственного волокна и т. д. Окуно Нобудзи, Окуно Такасукэ.** Японск. пат. 2351, 31.03.56

Размолотую багассу сортируют от паренхимных клеток сердцевины, волокнистую часть нагревают с 0,05—0,2% CH_3COOH с целью гидролиза пентозанов и растворения SiO_2, затем варят с NaOH или со смесью NaOH и Na_2S и отбеливают. Выход целлюлозы 35,2%. Она содержит (в %) 97,2 α-целлюлозы, 1,64 β-целлюлозы, 0,08 золы и 1,08 пентозанов. Э. Тукачинская

69450 П. **Способ получения целлюлозной массы. Хупер, Бритс** (Method of pulp production. Hooper John Francis, Briggs Ben Thoburn) [Rayonier Inc.]. Пат. США 2747995, 29.05.56

В процессе 2-стадийной варки древесины (Д) — кислой сульфитной (КСВ) и щелочной (ЩВ) — патентуется усовершенствование: отработанный сульфитный щелок (ОСЩ) после КСВ, стекающий с щепы, возвращают в следующую операцию КСВ, предварительно укрепив его нужным кол-вом хим. в-в и добавив воду, причем после ряда операций устанавливается равновесие в содержании в ОСЩ органич. в-в, извлеченных из Д; из щепы после КСВ удаляют свободный SO_2 продуванием и подвергают щепу ЩВ (с NaOH, смесью NaOH с Na_2S, смесью NaOH, Na_2S и Na_2SO_3, смесью Na_2S и Na_2CO_3, смесью Na_2CO_3 и Na_2SO_3 или Na_2SO_3 и Na_2S) при отношении Na_2O к Д от 0,1 до 0,3 (в зависимости от степени делигнификации в стадии КСВ); часть черных щелоков (ЧЩ) возвращают в ЩВ, накапливая в отработанных ЧЩ $\geqslant$ 15% твердых в-в, что позволяет рентабельно регенерировать из них тепло и хим. в-ва. Часть ОСЩ можно направлять в ЩВ, предварительно удалив свободный SO_2. Т-ра КСВ 110—145°, т-ра ЩВ 130—180°, продолжительность 1—4 часа. Пример. Щепу хемлока и ОСЩ при отношении общего кол-ва жидкости к Д 5,3 *л/кг* загружают в варочный котел (состав ОСЩ: 13,6% твердых в-в, 0,05% связанного SO_2 и 12,4% свободного SO_2), нагревают до 110°, варят при этой т-ре 2 часа, ОСЩ перекачивают в сборник (содержание общего кол-ва твердых в-в 16,9%) для следующей операции, давление спускают до атмосферного (выход целлюлозы (Ц) 65,6%); накачивают в котел щелок с сульфидностью 25% (не содержащий органич. в-в) из расчета получения 0,197 активной щелочи при отношении общего кол-ва жидкости к исходной Д, равном 4,7, нагревают до 160°, выдерживают при этой т-ре 2 часа и выдувают Ц с содержанием α-Ц 96,6% и перманганатным числом (ПЧ) 7,0; отработанный ЧЩ содержит 16,3% твердых в-в. В других примерах описана 2-стадийная варка Д с ОСЩ, содержащими 9,1—22,7% твердых в-в, и последующая — со смесями Na_2S и Na_2CO_3 или Na_2S и NaOH; полученная Ц содержит α-Ц 96,9, 94,1 и 96,9% и соответственно ПЧ 22,6, 5,0 и 5,6; отработанные ЧЩ содержат 15,8—19,9% твердых в-в. Н. Эвергетова

69451 П. **Способ обработки размолотой целлюлозы. Есимура, Кудо** (Yoshimura Kihiko, Kudo Kenshi). Японск. пат. 501, 29.01.55

7,5 *г* размолотой целлюлозы обрабатывают 500 *мл* водн. р-ра, содержащего 5 *г* $NaClO_2$ и 10 *мл* CH_3COOH и нагревают 1—2 часа при 75°, доводя pH до 3,5 уксусной к-той. Целлюлозу отделяют и промывают водой, затем нагревают 2 часа при 20—60° в 200 *мл* воды, содержащей 0,5 *г* Na_2O_2. При промывании водой получают целлюлозу (выход 75%), содержащую 1,2% лигнина и 4,8% гемицеллюлозы. Э. Тукачинская

69452 П. **Очистка целлюлозы брожением. Утида Тацуносукэ, Мива Мандзи, Цутимори Акира** [Тоё Босэки Кабусики Кайся]. Японск. пат. 2354, 31.03.56

Целлюлозу до или после хим. беления и щел. обработки обрабатывают *Pseudomonas fluorescens* с целью гидролиза пентозанов. Э. Тукачинская

69453 П. **Производство ацетилцеллюлозы. Исосаки, Исикава** (Isosaki Masao, Ishikawa Noboru) [Когйо гидзюцуинтйо]. Японск. пат. 9345, 21.12.55

К смеси 100 *г* лед. CH_3COOH, 100 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 0,3 *г* сульфаниловой к-ты прибавляют 10 *г* обезжиренного хлопка. Смесь нагревают при 50—60°, перемешивают 2,5 часа и выливают в воду. Осадок собирают, промывают водой и сушат. Получают ацетилцеллюлозу (степень полимеризации ~ 200, степень ацетилирования 62,5%). Э. Тукачинская

69454 П. **Получение сложных эфиров ацетилцеллюлозы и других целлюлоз. Мурата.** Японск. пат. 9094, 14.12.55

Эстерификация ацетилцеллюлозы или других целлюлоз проходит легко в присутствии продукта присоединения SO_2 и низшей жирной к-ты, напр. CH_3COOH или пропионовой к-ты. Э. Тукачинская

69455 П. **Рекуперация отработанной нитрующей смеси. Мак-Миллан, Планкетт** (Recovering spent nitrating liquor. McMillan James G., Jr, Plunkett Warren L.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2776944, 08.01.57

Для отделения и рекуперации отработанной нитрующей смеси после нитрации целлюлозы (Ц), нитроцеллюлозу (НЦ), от которой отжат избыток кислотной смеси, промывают 60—75% чистой HNO_3 (**I**); а затем последовательно р-рами **I** понижающейся конц-ии и наконец чистой водой. Для нитрации применяют кислотные смеси, содержащие **I**, азотнокислый магний (**II**) и воду. **I** и **II** при рекуперации получаются в виде ряда промывных жидкостей убывающей конц-ии. Каждую из них применяют повторно для промывки новых порций кислой НЦ и таким образом укрепляют и возвращают в произ-во. Описываемый метод применим как в обычном произ-ве, где отделение кислотной смеси от НЦ производят в центрифуге, так и в непрерывных процессах, когда Ц нитруют в виде непрерывного полотна или в виде нарезанных кусочков, жгутиков или в гранулированной форме. Примеры. 1 ч. Ц в виде нарезанных кусочков нитруют в течение 12 мин. при 50° 38 вес. ч. кислотной смеси, состоящей из 63,90% **I**, 21,59% **II**, 14,49% воды и 0,2% окислов азота (N_2O_3). По окончании нитрации загрузку нитратора спускают в центрифугу; в течение 1,5 мин. производят отжим кислотной смеси, причем после отжима на 1 ч. НЦ остается **I** 0,95 *г*, **II** — 0,33 *г*. В центрифугу подают 6,85 вес. ч. 60%-ного р-ра чистой **I**, производят отжим промывной к-ты в течение 10 сек., затем промывают НЦ в центрифуге последовательно 6,25 вес. ч. 40%-ной **I** и примерно 5,6 ч. 20%-ного р-ра **I** (в обоих случаях после подачи

к-ты отжим 10 сек.) и наконец 10 ч. воды, на 1 ч. исходной Ц с отжимом в течение 10 сек.; окончательно отжимают в течение 1,5 мин. Таким образом из НЦ извлекается до 83% I и до 82% II. После отжима НЦ промывают водой до полного удаления к-ты. НЦ растворима в смеси 20% этилацетата, 25% этилового спирта и 55% толуола. 6,1%-ный р-р НЦ в этом р-рителе прозрачен; денитрации НЦ при рекуперации кислотной смеси не подвергается. Рекуперированную к-ту получают в виде р-ров достаточно высокой конц-ии, пригодных для повторного использования. Напр., в пяти ступенях рекуперации получаются р-ры, содержащие I 62,84%; 61,96; 53,38; 38,52 и 24,04%. Для получения НЦ с содержанием N 13,5%—11,0% по описанному методу применяют кислотные смеси, содержащие 45—80% I, 10—34% II и 7—21% воды, отношение II : вода $\geqslant$ 1,2 : 1 и $\leqslant$ 2,2 : 1, предпочтительнее $\sim$ 1,3 : 1—2 : 1 по весу. А. Закощиков

69456 П. Обработка отработанного щелока от сульфитной варки с кальциевым основанием. Сэйгэндзи Сусуму, Мита Тэруо [Когё Гидзюцуинте]. Японск. пат. 2352, 31.03.56

Отработанный щелок обрабатывают Na_2CO_3; $CaCO_3$ выпадает в осадок, остается прозрачный р-р (Р), содержащий Na_2S. $CaCO_3$ возвращают в цикл в качестве сырья для варочного р-ра. Р концентрируют и сжигают; полученный Na_2S используют для очистки целлюлозы или превращают в Na_2CO_3, используемый в вышеуказанном процессе. Р обрабатывают отходящими газами, содержащими CO_2, для карбонизации Р; р-р Na_2CO_3 концентрируют с использованием тепла отходящих газов. Э. Тукачинская

69457 П. Аппарат для окисления целлюлозных щелоков. Аллен, Коултер (Apparatus for oxidizing residual pulp liquor. Allen Robert K., Coulter James H., Jr) [The Babcock & Wilcox Co.]. Пат. США 2758017, 7.08.56

Для окисления сульфатных щелоков без их предварительного упаривания патентуется аппаратура, состоящая из: 1) башни с большим кол-вом вертикальных, расположенных в одной плоскости стенок, находящихся в средней и верхней части башни, 2) распределителя щелока с перфорированным дном, прилегающего к верхнему концу стенок башни (назначение распределителя — сохранять некоторое кол-во жидкости, обеспечивающее поток жидкости вдоль вертикальных стенок), 3) оборудование для пропуска потока воздуха между стенками при непосредственном контакте его с поверхностью жидкостной пленки, 4) большого кол-ва трубок, проходящих через распределитель щелока и находящуюся в нем жидкость. Через эти трубки удаляется воздух из башни, который таким образом не проходит через жидкость в распределителе. Патентуются также различные варианты аппаратуры. Щелок окисляют для превращения нестабильных сернистых соединений, напр. Na_2S, дающих при выпаривании и сжигании вредные газы и обусловливающих потерю S, в стабильные соединения, такие, как тиосульфат натрия. Известные методы окисления щелоков связаны с значительным пенообразованием. Заявленный метод и аппаратура обеспечивают незначительное пенообразование. Щелок проходит через башню в виде большого кол-ва жидкостных пленок. В противоточном направлении в контакт с ним входит окисляющий газ, который затем отводится из башни без соприкосновения с щелоком. Небольшое кол-во образующейся пены сразу же отводится. Приложены чертежи окислительной башни и отдельные элементы аппаратуры. М. Цыпкина

69458 П. Уничтожение пены в суспензиях целлюлозы. Мидзугути (Mizukuchi Kazuo) [Хонсю Сэйси кабусики кайся]. Японск. пат. 1606, 7.03.56

Смесь 20 ч. стеариновой к-ты, 40 ч. парафина, 100 ч. эпоксидодецилового спирта и 8 ч. силоксанового масла нагревают при 70°. 10 ч. полученного продукта и 500 ч. воды нагревают при 70° и получают обеспенивающее в-во. Введением 150 *г* последнего в 1 *т* суспензии целлюлозы достигается хороший режим сортирования. Э. Тукачинская

69459 П. Предупреждение образования слизи в целлюлозно-бумажном производстве. Танака (Tanaka Shozo) [Сотани масаси]. Японск. пат. 3700, 19.05.56

2 *г* метилртутьфосфата (I) в 50 *г* воды, 20 *г* $HO(CH\ )_2OC_2H_5$, 20 *г* спирта и 10 *г* $ClCH_2—CH_2OH$ растворяют в циркулирующей воде, предназначенной для сортирования бумажной массы; конц-ия I в полученном р-ре составляет 15 ч. на 1 млн., что достаточно для предупреждения роста слизеобразующих микроорганизмов. Аналогичные результаты достигаются введением в целлюлозу антисептич. р-ра (в %) из: 2 фенилртутьацетата, $5Cl_6C_6ONa$ и 93 р-рителя ($HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OC_2H_5$: $HOCH_2CH_2CH_2OC_2H_5$: CH_3-OH = 5 : 2 : 3) в конц-ии 0,01%, также предупреждающего образование слизи. Э. Тукачинская

69460 П. Обработка волокнистых материалов, например, целлюлозы. Йосино Исаму, Сэнда Сёдзе, Сумикава Йосиаки [Кунисаку парупу когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1607, 7.03.56

Смесь мочевины, CH_2O, $ClCH_2COOH$, NH_4OH и KOH (мол. соотношение 1 : 2 : 0,1 : 0,1 : 0,2) нагревают 1 час при 100°. Полученный продукт разбавляют до 20%-ного водн. р-ра, нагревают 2 часа при 70° и разбавляют водой; получают 5%-ный водн. р-р смолы (I). Введение 3% I в размолотую целлюлозу, фиксирование с помощью $Al_2(SO_4)_3$ и сортирование обеспечивают повышение разрывной прочности бумаги на 30% (в сухом состоянии). Э. Тукачинская

69461 П. Способ получения мелованной бумаги с высокой степенью лоска. Харт (Method of cast calendering paper. Hart Robert T.) [S. D. Warren Co.]. Пат. США 2769725, 06.11.56

На бумажное полотно (БП) наносят состав, содержащий кроме каолина и мела казеин и амин, последний в кол-ве, достаточном для перевода в р-р казеина и выдерживания необходимого pH как покрывающего состава (7,5—10), так и самого покрытия (7,3—9,0) в момент схода БП с сушильного цилиндра (СЦ). В качестве амина вводят аминоалкоголи с т. кип. $> 150°$ и константой ионизации 10^{-3}—10^{-7} (моноэтаноламин, изопропаноламин, ди- или триэтаноламин или другие растворимые в воде аминоалкоголи) или полиэтиленовые полиамины (диэтилентриамин, триэтилентетрамин или другие, удовлетворяющие тем же требованиям). После нанесения состава БП сушат и каландрируют, затем оно поступает на полированный СЦ, к которому плотно прижимается валиком, обтянутым резиной или сукном; в углубление, образованное валиком и СЦ, непрерывно поступает водн. р-р формальдегида для увлажнения БП. Кол-во формальдегида обусловлено т-рой поверхности СЦ, скоростью БП, кол-вом казеина и pH покрытия и составляет 0,5—2 вес.% от кол-ва увлажняющей жидкости. Т-ра поверхности СЦ должна быть $\sim$ 80—88°, скорость БП 24—76 *м/мин*, расход покрывающего состава 16,3—28,5 *л/м²* бумаги. Пример. 9,1 *кг* казеина размешивают в течение 20 мин. с 45,4 *л* воды при 71°, добавляют 0,45 *кг* моноэтаноламина и продолжают размешивание до растворения казеина; тщательно перемешивают с водн. дисперсией 27,2 *кг* каолина, 18,1 *кг* мела, 0,1 *кг* трибутилфосфата; кол-во воды должно быть таково, чтобы содержание сухого в-ва было 40%. Покрывающий состав с pH 8,6 наносят на одну сто-

рону БП из расчета 0,25 *кг/м²*. Увлажняющий р-р содержит ~ 0,35% CH_2O, а кол-во его должно быть таковым, чтобы высота слоя жидкости между валиком и СЦ была ~ 3 *см*; поступление его из расчета 1,8 *л/м²*. Т-ра СЦ ~ 80°, скорость БП ~ 30 *м/мин*. А. Попов

69462 П. **Способ обработки каолина для бумажной промышленности. Роуленд** (Method of clay treatment. Rowland Ben W.) [Georgia Kaolin Co.]. Пат. США 2758010, 07.08.56

Для отделения примесей, окрашенных в серый цвет, и повышения белизны каолина (К) доводят pH 15%-ной взвеси К в воде при помощи H_2SO_4 до 2,5—3,2, после чего добавляют отбеливающий агент SO_2 в виде ZnS_2O_4 или $Na_2S_2O_4$ в кол-ве 0,4—1,5% SO_2 от веса К; отбелка продолжается ~ 30 мин., после чего кислотность нейтрализуют (NH_3 или др.), доводят pH до 5,5—8,5 и добавляют в качестве диспергирующего агента 0,5% полифосфата; при последующем стоянии окрашенные примеси оседают; бесцветную фракцию сливают, коагулируют, отфильтровывают и сушат. Способ позволяет использовать К, который оказывался непригодным из-за недостаточной белизны. А. Попов

69463 П. **Способ обработки жаростойкой посуды из волокнистого материала. Рон** (Method of treating a fibrous cooking utensil. Rhone George E.). Пат. США 2729579, 03.01.56

Посуду (П), изготовленную из волокнистого материала (целлюлозы), обрабатывают для придания ей жаростойкости и жесткости путем погружения на 20 мин. в р-р, содержащий (в объемн. ч.): $(NH_4)_2SO_4$ 3, буру 1, $CaCO_3$ 2, Fe_2O_3 1, силикат Al 1, Na_2SiO_3 (40° Bé) 10, воду 5 (р-р готовят заранее и выдерживают 8 час.). Избыток р-ра сливают, П сушат при ~ 50°, после чего П погружают на 5 мин. в насыщ. р-р $CaCl_2$ или $AlCl_3$, дают снова стечь и сушат при ~ 50°. П приобретает механич. прочность и выдерживает т-ру до 200°. Пропитку готовой П первым р-ром можно заменить обработкой им же исходного волокна, после чего формовать изделия. А. Попов

См. также: Целлюлоза, окислительные р-ции, метод ИК спектроскопии 66575. Кинетика окисления целлюлозы двуокисью азота 69627. Нитрат целлюлозы, термич. разложение 69626. Определение степени полимеризации целлюлозы 69330. Исследование теплоотдачи и гидравлич. сопротивления конц. сульфитных щелоков 67706. Весовой дозатор для жидкостей 67779. Применение инфракрасной спектроскопии к поверхностным покрытиям 66561. Бумага для бумажных изделий 69114. Сточные воды целлюлозно-бумажной пром-сти 67920—67922

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *К. М. Маркузе, А. И. Матецкий*

69464. **Развитие химии текстильного производства за 50 лет. Бурас, Гаррис** (Fifty years of chemical progress in textiles. Buras Edmund M., Jr, Harris Milton), Industr. and Engng Chem., 1958, **50**, № 1, A97—A101 (англ.)

69465. **Использование остатков хлопка. Харер** (The use of cotton residues. Haarer A. E.), Jute and Gunny Rev., 1957, **9**, № 8, 1409—1410 (англ.)

69466. **Прочные растительные волокна. Харер** (Hard fibres. Haarer A. E.), Fibres, 1958, **19**, № 2, 39—41, 56 (англ.)

Обзор по получению и применению волокон. О. С.

69467. **Изучение состава и химической структуры фиброина шелка. III. Растворимый в воде фиброин шелка. IV. Фракционирование растворимого в воде фиброина шелка. V. Хемотриптическое разрушение растворимого в воде фиброина шелка. Нарита** (Narita Kozo). **VI. Об идентификации аргенил-аспаргиновой кислоты и лизилаланина в кислотных гидролизатах фиброина шелка. Акабори, Нарита, Ханафуса, Цупита** (Akabori Shiro, Narita Kozo, Hanafuss Hidesaburo, Tsugita Akira), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 10, 1005—1008; 1008—1013; 1014—1016; 1955, **76**, № 3, 225—228 (японск.)

Часть II см. РЖХим, 1958, 31118.

69468. **Механизм процесса фотосенсибилизации при пожелтении шелка. Есида, Като** (Yoshida Zen-ichi, Kato Masaru), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 9, 667—670 (японск.)

69469. **Старые и новые методы мойки шерсти. Поличевич** (Stara i nova iskustva opranju vune. Polićević Mihailo), Tekstilna ind., 1957, **5**, № 12, 447—455 (сербо-хорв.)

Обзор методов мойки шерсти (в кислой и щел. среде и с помощью неионогенных препаратов) с указанием их недостатков и преимуществ. Рассмотрено влияние различных способов мойки на качество шерсти при дальнейшей переработке. З. Лебедева

69470. **Шлихтование и высушивание. Шнейдер** (Schlichten und Trocknen. Schneider J.), Z. ges. Textilind., 1957, **59**, № 3, 81—85 (нем.)

Подробно разобраны факторы, определяющие крепость шлихтованной пряжи, вопросы приготовления шлихты и ее проникновения в осно́вные нити из различных волокнистых материалов. Описаны различные конструкции шлихтовальных машин с высокой степенью автоматизации их работы для получения оптимальных результатов шлихтования. П. Морыганов

69471. **Применение муки тамариндовых семян в качестве шлихты для хлопчатобумажной основы. Мехта, Бхатт, Триведи, Шах** (Use of tamarind kernel powder as a cotton warp size — a review. Mehta P. C., Bhatt P. N., Trivedi S. S., Shah C. C.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, A16, № 5, 194—197 (англ.)

Обзор. Библ. 10 назв. Э. Т.

69472. **Прибор для дозирования воды при приготовлении шлихты в текстильной промышленности. Йорданов** (Практичен уред за дозиране водата при приготвяне на скраб. Йорданов Н.), Лека промишленост, 1957, **6**, № 11, 30—31 (болг.)

69473. **Расшлихтовывание при помощи ферментов. Шнупп** (Das zeitgemäße Entschlichten mit Enzymen. Schnupp Walter), Textil- und Faserstofftechnik, 1955, **5**, № 6, 381—382 (нем.)

69474. **Подготовка бязи и штапельной саржи под гладкое крашение. Яблокова С. Н.**, Текстильн. пром-сть, 1957, № 12, 42—43

Для улучшения качества выпускаемых материалов были испытаны различные режимы подготовки указанных тканей под гладкое крашение. Для этого применен агрегат для расшлихтовки штапельной ткани, состоящий из плюсовки, компенсатора в виде сапожка и промывного аппарата жгутом. В качестве расшлихтовывающего агента применяли панкреатин. Кроме того, была применена мерсеризация тканей. Опыты показали, что подготовка бязи под гладкое крашение должна производиться широким полотном вразправку без применения жгутовых обработок. Описан рекомендованный способ подготовки бязи. О. М.

69475. **Достижения в области отбеливания тканей вразправку хлоритом натрия. Шмидт** (Nouvelles tendances dans le domaine du blanchiment au large

âu chlorite de sodium. Schmidt F.), Rev. text., 1957, 56, № 2, 104—109 (франц.)

Описана установка для непрерывного отбеливания, состоящая из впускной камеры с направляющими валами, аппарата для пропитки с отжимными валами, запарной камеры (на 30 *м*), нагревательной камеры, промывной камеры и установки для складывания ткани и навертывания на валы. Указывается также модификация установки с заменой запарной камеры нагревательным каналом. Ширина ткани 150 *см*. И. Фодиман

69476. **Применение перекиси водорода для беления хлопчатобумажных ниточных изделий. Грибоедов Д. Н., Предтеченская И. А., Волоцкая С. Л., Селиванова Н. П.** (Die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd zur Bleiche von Baumwollzwirn. Griboedow D. N., Predtschetschenskaja I. A., Wolozkaja S. L., Seliwanowa N. P.), Textil-Praxis, 1956, 11, № 6, 599—602 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 16916.

69477. **Применение электронной теории валентности для объяснения химических превращений в процессах текстильного производства. I. Кадах** (Die Elektronentheorie der Valenz zur Erklärung chemischer Umsetzungen in der Textilchemie (I). Kadach Paul), Textil-Praxis, 1957, 12, № 8, 813—820 (нем.)

Краткий обзор. Л. Б.

69478. **Химические ускорители процесса крашения волокон арнел и дакрон. Фортесс** (Chemical accelerants found to reduce arnel, dacron dyeing time. Fortess Fred), Amer. Text. Reporter, 1958, 72, № 3, 22—23 (англ.)

В связи с тем, что $\sim 95\%$ красильного оборудования на текстильных предприятиях США составляют аппараты открытого типа, исключающие возможность ускорить крашение путем повышения ($> 100°$) т-ры и давления, ведутся интенсивные исследования ускоряющих добавок в красильные ванны, а также различных подготовок волокон арнел и дакрон к крашению или изменений режима крашения. Сообщается о достигнутых к настоящему времени результатах и перспективах дальнейших работ в этой области. С. Светов

69479. **Проблемы крашения синтетических волокон. Локлин** (Problems in dyeing synthetic fibres. Loughlin T.), Dyer, 1957, 117, № 13, 1027, 1029 (англ.)

Рассмотрены общие положения крашения синтетич. волокон: циркуляция красильного р-ра, режим сушки и т. д. З. Панфилова

69480. **Реакционноспособные красители. Лембке** (Reaktionsfarvestoffer. Lembke Kaj), Tidsskr. textiltekn., 1957, 15, № 6, 101—104, 105 (датск.; рез. англ.)

Описаны процион-красители, вступающие в хим. р-цию с целлюлозным волокном. Рассмотрены хим. и технологич. проблемы, возникающие при применении подобных красителей. Э. Тукачинская

69481. **Новые методы упрочнения окрасок к трению. Блинов В. А., Крюкова А. С.**, Текстильная пром-сть, 1955, № 2, 37—40

69482. **Крашение и аппретирование на плюсовках. Лашен** (Variables in padding — machines, application of dyes and finishes. Luscian S. J.), Canad. Text. J., 1957, 74, № 10, 59—62 (англ.)

Приводятся результаты лабор. и производственных опытов по определению относительного кол-ва жидкости, поглощенной тканью из ванны при различных условиях обработки. Для некоторых опытов определяли также отношение фактич. содержания в ткани красителя (или аппрета) к кол-ву его, рассчитанному, исходя из объема, поглощенного тканью р-ра или дисперсии («коэф. выбирания красителя»). Изучали влияние давления отжимных валов плюсовки, конц-ии и т-ры ванны, скорости движения ткани, добавки смачивателей, состава аппретирующих в-в. С. Светов

69483. **Крашение и отделка нитей и тканей из ацетилцеллюлозы. Эллисон** (La tintura y acabado de hilazas y tejidas de acetato de celulosa. Ellison T.), Textil. Supl. técn. y inform., 1956, 3, № 146, 8—10 (исп.)

Подробно рассмотрена технология крашения и отделки нитей, трикотажа и тканей из ацетатного шелка. З. Б.

69484. **Новые машины для крашения и отбелки при высоких температурах.** — (Nieuwe hoge temperatuur verf- en bleekmachines.—), Tex, 1957, 16, № 11, 1546 (голл.)

69485. **Аппаратурное оформление крашения при высоких температурах. Эберхард** (Apparative Lösungen für die Hochtemperatur-Färbungen. Eberhard H.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1957, 12, № 6, 374—383 (нем.)

Детально описаны требования и условия работы аппаратуры, обеспечивающие эффективное проведение крашения при высоких т-рах. Н. Абрамова

69486. **Установки для крашения шерсти. Поличевич, Илич** (Aparati za bo'jenje rastresite vune. Poličević, Mihailo, Ilić Branko), Tekstilna ind., 1957, 5, № 12, 421—424 (сербо-хорв.)

Обзор современных установок и аппаратов для крашения шерсти. Указывается на зависимость аппаратуры от типа красителя и рода волокна: натуральная шерсть, шерстеподобные искусств. и синтетич. волокна. Описана «ПАК»-система для крашения шерсти (несколько вариантов) и принципы установок непрерывного действия. З. Лебедева

69487. **Приспособление для равномерного натяжения ткани при крашении. Цай Чжи-чэн, Чжу Жун-чу**, Жаньхуа, 1955, № 11, 485 (кит.)

69488. **Приспособление для предотвращения пенообразования в трехкорпусном выпарном аппарате (на красильной фабрике). Сюй Чжи-жэнь**, Жаньхуа, 1956, № 8, 32—34 (кит.)

Описано устройство спец. уловителей для улавливания уносящихся потоком пара распыленных частиц жидкости. Приведены схемы двух уловителей и их присоединения к выпарным аппаратам. А. Зоннтаг

69489. **Крашение швейных ниток. Ходжсон** (Adaptability in sewing thread dyeing. Hodgson J. B.), Dyer, 1957, 118, № 13, 970—972 (англ.)

Кратко описаны требования, предъявляемые к окраске швейных ниток (главным образом хлопчатобумажных), современные методы и оборудование, применяемые для крашения и сушки ниток. С. Светов

69490. **Прибор для обработки хлопчатобумажных тканей. Шрейбер, Мейсон** (Apparatus for treatment of cotton fabrics on a laboratory scale. Schreiber Walter T., Mason Austin C. F.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, 44, № 9, 288 (англ.)

69491. **Повышение устойчивости диазолей. Споркин А. М., Макарова К. И.**, Текстильн. пром-сть, 1957, № 3, 52

При приготовлении загущенных диазосоставляющих из диазосолей применили в качестве нейтрализатора толченый мел. Применение этого нейтрализатора значительно повышает устойчивость диазолей. Недостатком применения мела является частичная потеря диазоля в процессе нейтр-ции ($\sim 5-8\%$ от веса красителя). О. М.

69492. **О ручном крашении тканей синими сернистыми красителями. Хэ Чжэн-хэн**, Жаньхуа, 1955, № 9, 402—403 (кит.)

Дан рецепт красильного р-ра для ручного крашения ткани синим сернистым красителем китайского произ-ва. А. Зоннтаг

69493. **Крашение полиэфирных волокон и их смесей с другими волокнами паланил-красителями. Вюрц** (Das Färben von Polyesterfasern und Polyesterfasermischungen mit Palanil-Farbstoffen I. Würz Albrecht), Melliand Textilber., 1957, 38, № 12, 1385—1390 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Паланил-красители (ПК) представляют собой новый вид дисперсных красителей для крашения полиэфирных волокон. ПК применяют либо при т-ре > 100°, либо при 100° в присутствии препарата палатинита М (ПМ). В 1-м случае краситель диспергируют в воде при 40—50°; в красильную ванну добавляют 1—2% унипероля W (защитный коллоид) для поддержания красителя в мелкодисперсном состоянии. Крашение начинают при 60—70° и в течение 30 мин. повышают т-ру до 125°. Целесообразно при 100° прекратить нагревание на 15 мин. и при этой т-ре по возможности полнее выбрать ПК из ванны. Во 2-м случае ткань перед крашением обрабатывают в течение 20—30 мин. при 100° 5—10 *г/л* ПМ, который эмульгируют 1—3 *г/л* некаля АЕМ. ПМ улучшает прокрас, повышает ровноту окрасок, прочность окрасок к возгонке, трению и мокрым обработкам, не влияет на светопрочность окрасок. При крашении ПК смесей с шерстью прочности окрасок снижаются, когда краситель остается на шерстяном волокне. О. Славина

69494. **Крашение ткани в коричневый цвет с применением бензидина. Си Син-сунь,** Жаньхуа, 1955, № 10, 416—419 (кит.)

Приведены рецепты красильных р-ров и р-ров для проявления окраски. Указаны дефекты крашения ткани вследствие колебаний pH проявительной ванны. А. Зоннтаг

69495. **Крашение и отделка волокна тревира. Кунце** (Färben und Ausrüsten von trevira. Kunze W.), Z. ges. Textilind., 1957, 59, № 3, 87—89; № 4, 129—131 (нем.)

Полиэфирное волокно тревира (Т) устойчиво к действию окислителей и минер. к-т в конц-ии до 50% при нормальной т-ре; при больших конц-иях к-ты, а также при повышенных т-рах волокно в большей или меньшей степени разрушается; волокно Т чувствительно к щелочам, окрашивается дисперсными красителями. Термофиксация ткани из волокна Т проводится при т-ре 195—215° в течение 30 сек. на цепных ширильных машинах с иглами под действием горячего воздуха, подаваемого с обеих сторон ткани, или на металлич. цилиндрах (барабанах). Для крашения пригодны те же аппараты, что и для хлопка, аппараты Обермейстера. Описаны опыты крашения Т в виде волокна, пряжи в мотках и паковках, некоторых тканей с применением различной аппаратуры. Перед крашением для удаления грубых загрязнений, масляных пятен, антистатич. препаратов рекомендуется обработка неионогенными в-вами при низкой т-ре. Для крашения волокно Т вводят в ванну с дисперсными красителями и вспомогательным в-вом солегаль А при 50—55°, в течение 30—45 мин. т-ру ванны доводят до кипения и красят при 96—98° в течение 1—2 час. Можно применять также способ плюсования суспензией дисперсных красителей с последующим термофиксированием для окрасок средней интенсивности. Для более интенсивных окрасок крашение проводится при т-ре > 100°. З. Панфилова

69496. **Крашение полиакрилонитрильных волокон и их смесей с другими волокнами. Шнейдер** (Färben von Polyacrylnitril-Fasern und deren Mischungen mit anderen Fasern. Schneider W.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1957, 7, № 3, 195—200 (нем.)

Приведены рецептуры предварительной мойки, отбеливания, стабилизации и крашения штапельного и филаментарного волокна. Для крашения штапельного волокна рекомендуются: а) дисперсные красители — резолины (фирмы Байер), которыми, однако, можно окрашивать лишь в светлые оттенки (максим. конц-ия 0,5%) даже при т-рах > 100°, и целлитонпрочные красители (фирмы BASF) для крашения в светлые и средние оттенки (максим. конц-ия 1,5%): б) основные красители — астразоны (фирмы Байер) для крашения в светлые, средние и темные оттенки; в) некоторые кислотные красители для крашения по методу с применением ионов меди. Филаментарное волокно окрашивают лишь при т-рах > 100°, причем дисперсными красителями — в светлые, основными — в светлые и средние, кислотными (по медно-ионному методу) — в темные тона и индигозолями — в светлые и средние тона. Приведены также рецептуры крашения смесей: полиакрилонитрильное волокно (I) с шерстью по одно- и двухванному способу; I с хлопком по одно-, двух- и трехванному способам; I с полиамидным волокном по двухванному способу. Рекомендуются антистатич. препараты и мягчители. И. Фодиман

69497. **Проблемы крашения, связанные с применением нового полиамидного волокна рильсан. Цубер, Барон** (Problemas de tinturaria estabelecidos para uma nova fibra de superpoliamido «o rilsan». Zuber M. C., Baron M. A.), Rev. brasil. quím., 1957, 43, № 254, 97—100 (порт.)

Приведены механич. свойства волокна рильсан. Описаны методы крашения тканей из этого волокна и из смесей его с другими волокнами. Начало см. РЖХим, 1958, 45400. З. Бобырь

69498. **Об эффективности печатных красок для тканей. Атаби, Иосида,** Тейдзин таймусу, 1957, 27, № 7, 27—30 (японск.)

69499. **Оптическое приспособление к печатной машине для обнаружения дефектов при печатании тканей. Шэнь Чжи-и,** Жаньхуа, 1955, № 11, 482 (кит.)

69500. **О вытравляющем действии красителей типа бриллиантиндоцианина G. Михалик** (Über die Ätzwirkung von Farbstoffen vom Typ Brilliantindocyanin G. Mihalik Béla), Textil-Praxis, 1957, 12, № 7, 702—705, 10 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Установлено, что краситель типа бриллиантиндоцианина G содержит небольшую примесь сублимирующегося в-ва или сам сублимирует и указанный сублимат при запаривании разрушает (вытравляет) краситель типа бриллиантиндоцианина 68. Подобное вытравляющее действие усиливается в присутствии небольших кол-в к-ты и уменьшается при большом содержании к-ты в печатной краске. Н. Абрамова

69501. **Печатание полиэфирных и полиакрилонитрильных волокон. Цейдлер** (Das Bedrucken von Polyester- und Polyacrylnitrilfasern. Zeidler R.), Melliand Textilber., 1957, 38, № 6, 663—669 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассмотрены возможности повышения накрашиваемости волокон из полиэфиров (I) и полиакрилонитрила (II) путем сополимеризации с некоторыми в-вами, физ. обработкой и подбором соответствующих красителей. Высокое сродство к I имеют соединения азометинового, азо- и аминоантрахинонового ряда. Для повышения скорости диффузии красителя внутрь волокна применяют перегретый пар или сухое тепло Начиная с давления пара 0,5 *ати* повышается способность поглощения красителя волокном I. При обработке сухим теплом нагревают волокно до 180° в те-

чение 3—5 мин. или до 220° 15—20 сек.; при этом применяют дисперсные красители. Для крашения волокон из II пригодны целитоновые красители. Хорошее сродство к волокнам из II имеют некоторые катионные красители, кубовые и кислотные красители.

С. Зеликман

69502. **Непрерывное крашение нерастворимыми азокрасителями на основе азотолов для получения вытравляемых фонов под печать. Кейль** (Kontinue-Stückfärberei mit Naphtol AS-Kombinationen unter Berücksichtigung der Herstellung von Ätzböden für die Textildruckerei. Keil Heinz), Textil-Praxis, 1957, 12, № 9, 912—917, 10 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор. О. С.

69503. **Обработка тканей смолами. Итоги 1956 г. в области синтетических смол. Цудзи,** Дзюси како, Resin Finish. and Applic., 1957, 6, № 5, 6—9 (японск.)

Обзор. Библ. 31 назв. М. С.

69504. **Эпоксидные смолы в отделке текстильных материалов. Дорсет** (Epoxy resins find a place in finishing textile materials. Dorset B. C. M.), Text. Manufacturer, 1958, 84, № 997, 36—40 (англ.)

В последние годы ведутся изыскания по замене мочевино- (I) и меламиноформальдегидных смол (II) при аппретировании целлюлозных текстильных материалов другими смолами, чтобы избежать применения формальдегида и повысить взаимодействие смолы с целлюлозой. Рассмотрены возможность применения в отделке тканей и преимущества эпоксидных смол по сравнению с I и II. Приведены пример получения такой смолы, режим и рецептура обработки ею хлопчатобумажной ткани и результаты испытаний этой ткани на несминаемость, крепость и изменение белизны при глажении, а также результаты испытаний тканей, аппретированных I и II. Кратко сообщается о подборе нужных катализаторов при пропитке.

С. Светов

69505. **Исследование отделки вискозного шелка смолами методом высокочастотной тепловой конденсации. Судзуки, Хасэгава, Икэда, Окадзима** (Suzuki M., Hasegawa T., Jkeda S., Okajima S.), Дэнки гаккай дзасси, J. Inst. Electr. Engrs. Japan, 1954, 74, № 6, 715—718 (японск.)

69506. **Смолы для обработки тканей. Боргетти** (Resins for textile treatments. Borghetty H. C.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, 33, № 1A, 249—250 (англ.)

Приведена характеристика основных типов термореактивных (мочевино- и меламиноформальдегидных) и термопластичных смол (полиакрилатов), применяемых для повышения устойчивости к сминанию и уменьшения усадки тканей при стирке. Л. Песин

69507. **Кислые катализаторы карбамидных смол. Граф** (Betrachtungen zur sauren Katalyse von Carbamidharzen. Graf P.), Prakt. Chem., 1956, 7, № 8, 269, 273 (нем.)

Исследовано влияние катализаторов на степень устойчивости пропиточных р-ров предконденсатов искусств. смол. Устойчивость контролировалась по времени, через которое наступает помутнение, и по изменению pH р-ров. Наименьшую устойчивость показывают р-ры с кислыми катализаторами (к-тами и кислыми солями), наибольшую — р-ры, в которых в качестве катализаторов применены окислители (H_2O_2, активатор Р 2). Соли аммония занимают промежуточное положение. Идеальный катализатор должен сообщать пропиточной ванне высокую стабильность, неизменную величину pH на уровне 7—6 и проявлять активное каталитич. действие на ткани при повышенной т-ре. В этих условиях достигается равномерная пропитка ткани по всей ее толще и высокое качество текстильных изделий. К подобным катализаторам относится активатор Р 2. П. Морыганов

69508. **Обработка N-(оксиметил)-алканамидом и хлоридами N-(ациламидометил)пиридиния и N-(алкоксиметил)пиридиния текстильных изделий с целью придания им водонепроницаемости и мягкости. Йосидзаки** (Yoshizaki Tokuzo), Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists' Soc., 1957, 6, № 1, 23—27 (японск.)

Сопоставлены следующие агенты для обработки текстильных изделий: $RCONHCH_2(OH)$ (I), полученный из смеси амидов жирных к-т гидрированного рисового масла; $(RCONHCH_2NC_5H_5)Cl$ (II), полученный из той же смеси; $(ROCH_2NC_5H_5)Cl$ (III), полученный из стеарилового спирта. I и II оказались эффективнее, чем III. Э. Тукачинская

69509. **Придание текстильным материалам огнестойкости. Сомерс** (The flameproofing of textile materials. Somers J. A.), Text. Recorder, 1958, 75, № 899, 72—74 (англ.)

Обзор. Рассмотрены современные виды обработок тканей (главным образом целлюлозных), придающих им устойчивость к горению и тлению. А. Сенахов

69510. **Теория и практика применения искусственных смол для несминаемой отделки. Марш** (Theoretical and practical aspects of the use of resins for creaseresistance. Marsh J. T.), Textil-Rundschau, 1957, 12, № 9, 485—494 (нем.)

Обзор. О. С.

69511. **Исследования с целью улучшения свойств вискозных волокон в отношении сминаемости и набухания. Гейгер** (Studien zur Verbesserung der Knitter- und Quellungseigenschaften von Viscosefasern. Geiger Armando), Textil-Rundschau, 1957, 12, № 10, 560—570 (нем.)

Исследованы процессы пропитки различными мономерами с последующей конденсацией на ткани из регенерированной целлюлозы для повышения гидрофобности и уменьшения сминаемости. Приведены рецепты обработок с полимеризацией и конденсацией метилолвинилкетона, α-метилолвинилметилкетона, смесей метилолвинилкетона со стиролом в различных соотношениях, с различными катализаторами. С той же целью исследовано взаимодействие целлюлозы с галоидными производными, как бисхлорметил-*м*- и -*п*-ксилол, с фосфорнитрилхлоридом, хлористым трицианом, щел. целлюлозы с хлорангидридами к-т и т. д. Подобраны оптимальные условия для обработки толуолсульфоизоцианатом. Результаты оценивали по изменению набухания, угла сминания и давления при разрыве. Проверяли устойчивость достигнутых результатов после повторных обработок водой. Положительный эффект в отношении снижения набухания и сминаемости часто сопровождается ухудшением физ.-мех. показателей и пожелтением ткани. Р. Нейман

69512. **Пропитка тканей препаратом хитоза для придания им водонепроницаемости. Бао Гуан-ди,** Жаньхуа, 1955, № 9, 389 (кит.)

Окрашенную прямым красителем ткань для придания ей водонепроницаемости пропитывают при 60° составом, содержащим растворенный в слабой уксусной к-те хитин и р-ры ацетата алюминия и стеарата натрия. Затем ткань сушат при 60—70°. Рекомендуется после сушки промывать р-ром NaOH и водой.

А. Зоннтаг

69513. **Водостойкость шелковой ткани, обработанной полисилоксанами. Накао, Вада, Накасима** (Nakao Kazumune, Wada Nobuaki, Nakashima Kyozo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 3, 361—364 (японск.)

Образцы шелковых тканей погружали в р-ры метил-

полисилоксана (I) (1%-ный р-р в CCl_4), диметилполисилоксана (II) (1%-ный р-р в CCl_4) и октаметилциклотетрасилоксана (III) (1%-ный р-р в гексане), сушили на воздухе, подвергали термообработке при 50—200° в течение различных промежутков времени (до 30 мин.), после чего гидростатич. способом определяли водостойкость (В) образцов. У образцов, обработанных I, В повышалась, особенно в случае термообработки при высоких т-рах; у образцов, обработанных II или III, не наблюдалось заметного увеличения В. Эти результаты объяснены образованием трехмерных мостичных структур в результате взаимодействия молекул шелка с силоксанами при сушке или термообработке.

Э. Тукачинская

69514. **Непромокаемая и воздухопроницаемая одежда. Рамсдонк** (Wasserundurchlässige und luftdurchlässiges Bekleidung. Raamsdonk G. W. van), Prakt. Chem., 1956, 7, № 8, 274, 276—278 (нем.)

Для получения микропористой пленки, не проницаемой для воды и проницаемой для водяного пара, к р-ру каучука или латексу прибавляют определенное кол-во наполнителей с высоким насыпным весом. После нанесения на ткань такой смеси р-ритель или вода из пленки испаряется. Наполнитель должен обладать высоким насыпным объемом, а смесь должна быть составлена таким образом, чтобы свободное пространство между частичками наполнителя лишь частично заполнялось каучуком. К латексу прибавляют вулканизаторы, антиоксиданты и краситель в форме водн. дисперсии. Приведена таблица величин насыпных весов для некоторых наполнителей. Наполнителем с очень хорошими свойствами для получения пористой пленки является осажденный $CaCO_3$ с насыпным весом 400—800 *г/л* (особенно в пределах 448—512 *г/л*). Хорошую механич. прочность, гибкость, устойчивость к истиранию и старению показали пленки, содержащие 160 ч. наполнителя на 100 ч. каучука. Прибавление гидрофобных в-в, напр. парафина, увеличивает водонепроницаемость пленки и защищает ее от старения. Описанная обработка придает ткани непромокаемость, соответствующую прорезиненным тканям, и паропроницаемость, соответствующую обычным тканям.

О. Славина

69515. **Изменение смачиваемости хлопчатобумажного волокна под влиянием адсорбционного взаимодействия с поверхностно-активными веществами. Морозов О. О., Рабкин М. А.**, Наук. зап. Чернівецьк. ун-ту, 1955, 17, 12—16 (укр.; рез. русск.)

69516. **Предохранение текстильных материалов от гниения. Хиггинс** (Rot-proofing of textiles. Higgins E.), J. Text. Inst. Proc., 1958, 49, № 1, 9—16 (англ.)

Рассмотрены микроорганизмы, поражающие текстильные волокна, и условия их развития. Изложены принципы выработки стандартного метода испытаний противогнилостных свойств тканей и приведены некоторые результаты таких испытаний в условиях применения различных заражающих сред.

С. Светов

69517. **Химическая чистка и срок службы тканей. Албинсон** (Dry cleaning and fabric serviceability. Albinson E.), Text. Recorder, 1958, 75, № 900, 68—70 (англ.)

Для увеличения эффективности р-рителей при хим. чистке к ним добавляют небольшое кол-во воды, причем при правильном их соотношении вода должна полностью растворяться в р-рителе, не образуя эмульсии. Замена уайт-спирита невоспламеняющимися р-рителями также дает ряд преимуществ: напр., перхлорэтилен, почти не влияет на окраску дисперсными красителями, обладает более сильным растворяющим действием и более экономичен, чем уайт-спирит. Применяемые при отделке тканей материалы, аппрет и красители должны быть устойчивы к действию перхлорэтилена и добавленной к нему воды.

О. Славина

69518. **Обработка хлопчатобумажных изделий летучими и токсическими веществами. Грейтхаус, Хейдел, Джанссен** (Treating cotton with volatile and toxic chemicals. Greathouse Lucien H., Haydel Chester H., Janssen Herman J.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 2, 187—191 (англ.)

69519. **Придание запаха текстильным материалам при их отделке и стирке. Бергвейн** (Die indirekte Werbung durch den Duft bei Textilien und in der Wäscherei. Bergwein Karl), Riechstoffe und Aromen, 1956, 6, № 5, 141—142 (нем.)

В текстильной пром-сти для удаления неприятного запаха, получающегося иногда при отделке тканей, следует применять вспомогательные в-ва, придающие текстильным изделиям приятный запах. Улучшение запаха текстильных изделий с помощью душистых в-в во время отделки возможно без применения спец. аппаратуры. Соответствующий запах можно придать ткани в процессе крашения или при заключительной отделке тканей, а также при окончательной промывке ткани после стирки или в хим. чистке. Применение душистых в-в в произ-ве, особенно в процессах, сопровождающихся выделением неприятного запаха, способствует повышению производительности труда.

П. Морыганов

69520. **Препараты на основе ацеталей, применяемые для отделки хлопчатобумажных и вискозных тканей. Эрвин, Кресс** (Acetal reactants in cotton and rayon finishing. Irvine J. B., Kress B. H.), Dyer, 1958, 119, № 4, 242 (англ.)

Краткий обзор общих свойств полиацетальных препаратов (преимущественно производных гликолей и частично производных пентаэритрита), применяемых для аппретирования хлопчатобумажных и вискозных тканей, сравнительно с применяемыми для аналогичных целей мочевиноальдегидными смолами.

С. Светов

69521. **Применение силиконов в текстильной промышленности. Деннетт** (Progress of silicones in the textile industry. Dennett F. L.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, 44, № 9, 293—295 (англ.)

69522. **Свойства вспомогательных поверхностно-активных веществ, применяемых в текстильной промышленности. Виану, Кирмейер** (Proprietățile cerute produselor auxiliare tensioactive în industria textilă şi efectele for fizico-chimice. Vianu M., Kirmeier G.), Standardizarea, 1957, 9, № 11, 548—552, 528 (рум.; рез. русск.)

Рассмотрены требования, предъявляемые к поверхностно-активным в-вам, применяемым в текстильной пром-сти для улучшения смачивания, выравнивания окрасок, диспергирования красителей, промывки материала, а такжке в произ-ве вискозного волокна.

Г. Маркус

69523. **Вещества, применяемые для обработки текстильных изделий. 1. Коэффициент статического трения для элементарных составных частей различных замасливателей. Такахаси, Нисикава, Дзин, Сейно, Косимура. 2. Коэффициенты трения для неионных поверхностно-активных агентов. Такахаси, Садамити, Сейно, Косимура**, Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists' Soc., 1956, 5, № 2, 10—17 (японск.)

69524. **Использование непостоянства объема образца для быстрого определения зрелости хлопкового волокна на приборе для определения тонины. Чапман, Стейтен** (Cotton fiber maturity rapidly predicted with variable volume of sample in Micronaire.

Chapman Walter E., Jr, Staten Glen), Text. Res. J., 1957, 27, № 12, 991—992 (англ.)

Приводится методика быстрого определения зрелости (З) хлопкового волокна на приборе для определения тонины, основанная на зависимости объема образца стандартного веса от З. Зависимость З от разности x показаний прибора, связанной с непостоянством объема образца, выражается ф-лой $З = a + bx$, где a и b — постоянные величины. А. Сенахов

69525. **Усовершенствованный метод количественного исследования смесей шерсти с целлюлозными волокнами.** **Илич** (Najpodesnije metode za kvantitativno ispitivanje mešavine vuna-celuloza. Ilić Branko), Tekstilna ind., 1957, 5, № 12, 428—429 (сербохорв.)

69526. **Определение количества кремния в текстильных материалах.** Нессонова Г. Д., Турковская Д. В., Мосолова Э. Д., Текстильн. пром-сть, 1958, № 1, 55

Изучена возможность применения весового метода для определения кремния в различных текстильных материалах, обработанных полиорганосилоксанами. Метод сухого озоления для этих целей непригоден. Хорошие результаты дает метод мокрого окисления с применением в качестве окислителей конц. серной и азотной к-т. Подробно описана разработанная методика анализа. О. М.

69527. **Функции фабричной лаборатории (текстильной фабрики). 2. Испытания химических материалов и красителей в лабораториях текстильных фабрик.** **Тейхграбер** (Functions of a textile plant laboratory — 2. Testing of chemicals and dyes. Teichgraber Carl R.), Text. Mercury and Argus, 1956, **135**, № 3523, 593—595 (англ.)

Указывается на необходимость контроля материалов, поступающих в произ-во, и технологич. процессов. Рассмотрены испытания различных классов красителей и отдельных вспомогательных материалов без детального описания методов их выполнения. Начало см. РЖХим, 1957, 64562. С. Светов

69528 К. **Лабораторный практикум по крашению.** **Джайлс** (Notes for a laboratory course in dyeing. Giles Charles Hugh. Bradford (Yorks.), Soc. Dyers and Colourists, 1957, xi, 92 pp., ill., 17 sh. 6 d.) (англ.)

69529 К. **Беление, крашение, печатание, окончательная отделка текстильных изделий. Организация труда при окраске и печатании. Изд. 3-е, доп. и испр.** **Прелини** (Sbianca, Tintura, stampa, finitura dei tessili. Organizzazione scientifica del lavoro nelle tintorie e stamperie. 3 ed. compl. rif. Prelini Giuseppe, Milano, U. Hoepli, 1956, xliv, 454 p. ill., 3800 L.) (итал.)

69530 К. **Справочник по химическому исследованию текстильных волокон. Т. 2. Химизм, свойства и применение неизмененных текстильных волокон и их испытание.** **Ульрих** (Handbuch der chemischen Untersuchung der Textilfaserstoffe. Bd. 2. Chemismus, Eigenschaften und Einsatz d. textilen nicht veränderten Faserstoffe und ihre Prüfung. Ulrich Herbert M. Wien, Springer, 1956, XXVI, 74 S., ill., 660.— Sch.) (нем.)

69531 К. **Технология химической чистки и перекрашивания одежды.** Крепс Г. Р. М., КОИЗ, 1957, 315 стр., илл., 10 р. 60 к.

69532 К. **Текстильная химия шерсти. Способы обработки. Изд. 2-е.** **Боникатти** (Chimica tessile della lana. Procedimenti di lavorazione. 2-aed. riv. Bonicatti Michele. Milano, U. Hoepli, 1956, xv, 287 p., ill., 1800 L.) (итал.)

69533 К. **Исследования в области химии текстильного производства.** **Руснак, Мешшик** (Textilkemiai vizsgalatok. Rusznák Istvan, Messik Klara. Budapest, Müszaki Kiadó, 1955, 496 l., ill.) (венг.) См. также РЖХим, 1955, 30160.

69534 К. **Основы химии текстильного производства.** **Коккетт, Хилтон** (Basic chemistry of textile preparation. Cockett Sydney Russell, Hilton Kenneth Arthur. London, Nat. Trade Press, 1955, vii, 197 pp., ill., 21 sh.) (англ.)

69535 К. **Успехи химической технологии текстильного производства. Часть I. Успехи в применении красителей. Вспомогательные материалы в текстильной промышленности. Т. 3.** **Дизеран** (Progres réalisés dans le damaine de la technologie chimique des textilles Ire partie. Progrès réalisés dans l'application des matières colorantes. Les produits auxiliaires dans l'industrie textile. Vol. 3. Diserens Louis. Paris, d. Teintex, 1956, XII, 621 p. 5000 fr.) (франц.)

69536 С. **Контроль качества текстильных изделий. Методы определения прочности окраски. Общие принципы** (Kontrola jakośel wyrobów włókienniczych. Metody wyznaczania odporności wybarwień. Ogólne zasady). Польск. стандарт, P-04905: 1956

69537 П. **Метод достижения равномерного поглощения красителя гидратцеллюлозными волокнами и нитями.** **Кёниг** (Verfahren zum Vergleichmäßigen der Farbaufnahme von Cellulosehydratfasern und -fäden. König Josef) [Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 1001802, 11.07.57

Волокно до или после первой сушки пропитывается р-ром, содержащим соединения, получаемые при воздействии глиоксаля на метилолмочевину в нейтр. или щел. среде. Конц-ия этого соединения в р-ре 9—40 *г/л*, pH р-ра 3,5—6,0. После удаления избытка р-ра волокно сушат при т-ре $< 100°$ (предпочтительно 85°). Напр., вискозный шелк после промывки, десульфурации и отбелки (последнее не обязательно) во влажном состоянии или после первой сушки пропитывается р-ром, который в 1 *л* умягченной воды содержит 1,5 *г* соромина А (триэтаноламиностеариловый эфир растворяют в небольшом кол-ве воды в присутствии конц. HCOOH) и 30 *г* р-ра, получаемого следующим образом: смесь 60 *г* мочевины, 150 *г* 40%-ного р-ра CH_2O и 2,5 *г* K_2CO_3 кипятят 5 мин. с обратным холодильником, затем охлаждают до 30°. К смеси приливают 200 *г* технич. глиоксаля, предварительно нейтрализованного NaOH до pH 7,5—8. Р-ция идет без нагревания. В заключение р-р подкисляют винной к-той по pH 4,8 (добавляют 3 *г* к-ты). После тщательной пропитки волокнистого материала при 50—55° избыток р-ра удаляют и волокно сушат 48 час. при 50°. Набухание волокна после такой обработки составляет 70%, в то время как набухание исходного материала составляет 104%. Прочность и удлинение волокна при пропитке не изменяются. При крашении тканей после такой обработки их промывают предварительно в подкисленной воде (1—2 *г/л* CH_3COOH или HCOOH). С. Зеликман

69538 П. **Обработка текстильных материалов.** **Ханней, Килби** (Treatment of textile and like materials. Hannay Robert S. E., Kilby William) [Standfast Dyers & Printers Ltd]. Канадск. пат. 513795, 14.06.55

При обработке текстильных и им подобных материалов с пропусканием через ванну с расплавленным металлом материал перед входом в расплавленный металл обрабатывают жидкостью, нагретой до т-ры выше т-ры затвердевания металла. Аппарат для непрерывной обработки материала, особенно для крашения, состоит

из ванны для расплавленного металла, приспособлений для непрерывного пропуска материала через ванну и находящегося снаружи ванны устройства для предохранения металла от затвердевания при входе в него ткани. Последнее устройство включает в себя нагреватель для нагревания материала до требуемой т-ры непосредственно перед входом в ванну, приспособление, вмонтированное в ту часть ванны, куда только что вошел материал, и предназначенное для удержания слоя обрабатывающей жидкости на поверхности расплавленного металла так, чтобы материал непрерывно пропитывался этой жидкостью, устройство для подачи жидкости, поддержания постоянного уровня и для нагревания ее. О. Славина

69539 П. **Окраска волокна, лент и пленок из поливинилацеталя.** Ямада. Японск. пат. 7392, 14.10.55

Изделия из поливинилацеталя трудно окрашиваются в темные цвета. Предложено перед крашением подвергать изделия внешним механич. воздействиям (растяжение, давление), чтобы разрушить микроструктуру. Указанные воздействия более эффективны в отношении изделий, находящихся в нагретом состоянии, причем степень воздействия влияет на интенсивность окрашивания. Пример. Виниловое волокно, ленту или пленку из поливинилацеталя в сухом или влажном состоянии пропускают через каландровые валки (давл. 500 *кг*) и окрашивают обычным способом. Части, находившиеся под давлением, окрашены значительно темнее других. В. Гужавин

69540 П. **Огнестойкие ткани и способ их производства.** Дарио (Stabilized-flameproofed fabric and method. Dario Mario M. di) [Chicopee Manufacturing Corp.]. Пат. США 2771379, 20.11.56

Для сообщения невоспламеняемости тканям и нетканым изделиям, применяемым преимущественно в качестве драпировочных материалов, их обрабатывают водн. р-ром аммонийной соли сульфаминовой к-ты (I) и дициандиамида (II) и высушивают при т-ре $< 150°$, обеспечивающей сохранение огнезащитных свойств I и стабилизирующих свойств II. Кол-во II берут в пределах 20—35% от веса I; кол-во I рассчитывают так, чтобы содержание ее в пропитанной ткани было $\geqslant 7\%$, а общее кол-во I и II $\leqslant 20\%$ от веса сухой ткани. В ванну может быть добавлен неионогенный смачиватель в кол-ве, напр., $\sim 0,4\%$. Приведена схема патентуемой установки для пропитки нетканых изделий. С. Светов

69541 П. **Текстильные материалы** (Textile materials) [Tootal broadhurst Lee Co.]. Англ. пат. 727889, 13.04.55

Текстильные ткани, состоящие полностью или частично из волокон регенерированной целлюлозы и не слишком смятые, обрабатывают вросправку в-вом, способствующим набуханию регенерированной целлюлозы, при такой конц-ии и т-ре, чтобы она набухала без существенного повреждения. В результате этой обработки ткани приобретают устойчивость к сминанию в мокром состоянии. О. Славина

69542 П. **Обработка тканей смолами.** Акадза. Японск. пат. 3650, 28.05.55

Для придания несминаемости и снижения способности к усадке ткань пропускают через ванну с р-ром смолы, а затем через отжимные резиновые валки. Выходя из валков, ткань восстанавливает свою структуру, причем в ней образуются промежутки между волокнами. Затем ткань поступает под сопло, откуда под давлением подается р-р смолы, который заполняет промежутки между волокнами. Ткань снова проходит через ванну с р-ром смолы для дополнительной пропитки, сушится при 60—70°, нагревается 5—30 мин. при 120—150°, промывается 5—10 мин. р-ром (45—50°), содержащим 0,2% сернокислых эфиров высших спиртов и 0,2% соды, а затем водой. Состав пропитывающего р-ра: мочевины 10 *кг*, меламина 2 *кг*, формалина 30 *л*, в р-р в качестве смягчающего и водоотталкивающего средства добавляют 2 *кг* препарата (японского произ-ва), имеющего ф-лу $ROCH_2 \cdot N(C_6H_5)Cl$, 0,5 *кг* вторичного фосфата аммония и доводят р-р до 100 *л*. В. Гужавин

69543 П. **Химическая обработка волокна, бумаги, кожи для придания им мягкости и гладкости.** Сугимото Йоситаро, Ода Акира [Као секкен кабусики кайся]. Японск. пат. 8548, 24.11.55

Волокна, кожу и бумагу обрабатывают 1—2%-ными р-рами или эмульсиями высшего диалкилэфира (R′—O—R″), высшего диалкоксиметана (R′—O—CH₂—O—R″), высшего производного диаминометана (R′CONHCH₂NHCOR″) или высшего производного алкоксиаминометана (R′COCH₂NHCOR″), (R′, R″ — в любом случае алкил с 10—18 атомами С). Иногда, в зависимости от обрабатываемого материала, можно добавлять жиры, жирные к-ты или высшие спирты. Пример (в %). Диалкилэфир 20, полиэтиленгликольмонолаурат 20, вода 60; диалкилэфир 20, четыреххлористый углерод 80; диалкилэфир 20, сорбитанмоностеарат 20, олеиновый эфир полиоксиэтилена 40, вода 20; диалкилэфир 20, стеариловый спирт 20, полиоксиэтиленсорбитанмоноолеат 40, вода 20; диалкилэфир 20, арахисовое масло 10, жидкий парафин 10, лаурилсульфат натрия 40, вода 20. Вместо диалкилэфира в такой же пропорции можно применять перечисленные в начале соединения. В. Гужавин

69544 П. **Проклейка пряжи перед ткацким процессом.** Сэкидзава Гиндзо. Японск. пат. 7945, 29.10.55

Для повышения водонепроницаемости, противоусадочности и улучшения качества штапельных тканей предложено обрабатывать волокна смолами. Пример. Приготовляют р-р, сообщающий ткани водонепроницаемость: в 1800 *г* горячей воды вводят по 112,5 *г* ацетата свинца и квасцов, смешивают и добавляют 10 *г* порошка *Amorphophallus Konjak*, смешивают и нагревают. Этот р-р смешивают с р-ром, полученным растворением 100 *г* нагретой сосновой смолы в р-ре 13 *г* NaOH на 360 *г* воды, размешивают и вводят 1240 *г* порошка мела. Полученным составом проклеивают пряжу, заранее пропущенную через горячую воду с постепенно понижающейся т-рой. Порошок мела вместе со смолой проникает в волокна и заполняет промежутки между ними. Этот процесс обработки пряжи полностью компенсирует применяемую ранее обработку готовой ткани. В. Гужавин

69545 П. **Производство искусственного меха с помощью химической обработки.** Хирамацу Кэнко [Тоё босэки кабусики кайся]. Японск. пат. 4796, 12.07.55

На основную структуру из хлопчатобумажных нитей прикрепляют ворс из искусств. шелка. Готовую ткань после окрашивания опускают в к-ту или щелочь, удаляют блеск и ворсят. Можно обрабатывать при 6° серной к-той (93° Tw), азотной (74° Tw) или соляной (34° Tw) к-той или KOH (44° Tw) при 6°, или NaOH (15° Tw) при 20° в течение 1 мин. Для придания мягкости добавляют 1—5% мочевины, 1% CH_2O, 5% глицерина. Затем изделие промывают водой, нейтрализуют, если необходимо, обрызгивают жирами, эмульсиями, сушат и расчесывают гребнем. Пример. Основа состоит из двойной хлопчатобумажной нити, уток из одинарной хлопчатобумажной нити, ворсовая нить из искусств. шелка. Материал окрашивают, 1 мин. обрабатывают р-ром соляной к-ты (34° Tw) при 6°, слегка отжимают, промывают в воде, нейтра-

лизуют и снова промывают. После этого окрашенный материал сушат в подвешенном состоянии при 100—105°, а затем мех легко расчесывают гребнем или щеткой. А. Фрадкин

69546 П. **Антистатическая обработка. Вайталис** (Antistatic treatment and treated products. Vitalis Emil A.) [American Cynamid Co.]. Пат. США 2717842, 13.09.55

Для устранения статич. электричества, возникающего в процессе переработки текстильных волокон, их обрабатывают жидким составом, в который входят неорганич. соль, обладающая антистатич. действием и осаждающаяся при удалении р-рителя в виде больших кристаллов, и ингибитор роста кристаллов. Оба в-ва диспергированы в жидкости, испаряющейся после нанесения состава на волокно. Состав наносят в кол-ве 0,2—10% от сухого веса обрабатываемого материала. Н. Цветков

69547 П. **Защита текстильных материалов от биологического разрушения. Хиггинс** (Protection of textiles against biological attack. Higgins Eric B.). Канадск. пат. 518146, 8.11.55

Метод состоит в пропитке текстильных волокон р-ром ацилированных производных галогенозамещ. фенола общей ф-лы $C_6H_5(X)nOCOR$, где n — число атомов галогенов от 1 до 5 включительно, COR — ацил, а X — галоген. В качестве таких производных можно применять сложные эфиры уксусной, пальмитиновой, стеариновой, лауриновой, каприловой, олеиновой или салициловой кислот и пентахлорфенола. М. Голомбик

69548 П. **Повышение очищающего действия хлорированных углеводородов на загрязненные текстильные материалы** (Process of increasing the cleansing action of chlorinated hydrocarbons on soiled textile materials) [Metallges. A.-G.]. Англ. пат. 722379, 26.01.55

Смеси для сухой очистки текстильных материалов состоят из хлорированных углеводородов (напр., перхлорэтилен) и небольшого кол-ва поверхностно-активного органич. производного ортофосфорной к-ты, способного к растворению и эмульгированию как р-рителя, так и некоторого кол-ва иногда присутствующей воды. Предпочтительными компонентами являются нейтрализованные кислые сложные эфиры фосфорной к-ты, соли или смеси тех и других. Производные фосфорной к-ты предпочтительно содержат по меньшей мере один поверхностно-активный радикал в молекуле. Это может быть алифатич., циклоалифатич., ароматич., алифатич.-ароматич. или гетероциклич. радикал, содержащий $\geqslant$ 4 атомов C. Он может быть присоединен к атому P посредством атомов C, S, N или O. В случае сложных эфиров поверхностно-активные радикалы предпочтительно присоединены к фосфорной к-те через одну или несколько гидрофильных групп (напр., кислый вторичный эфир ортофосфорной к-ты и эфир октадецилдигликоля и вторичный сложный эфир ортофосфорной к-ты с олеилоктаполигликолевым эфиром; оба компонента нейтрализуются NaOH). Смесь может наноситься на загрязненные места кистью, после чего следует промывка р-рителем. Г. Марголина

См. также: Окисление целлюлозы двуокисью азота 69627. Физ.-хим. св-ва текстильн. волокон 69334, 69335. Микроскопич. изучение вискозн. волокон 69336. Стабилизация диметилолмочевины 68339. Моющие и очищающие препараты 68869—68871, 68874, 68889, 68890. Шерстяной овечий жир: состав 68864; самоокисление 68865. Анализ жиров и мыл 68840, 68878. Умягчение воды 67896, 67897. Очистка сточных вод 67910. Защита металлов от коррозии 67846

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

69549. **Усовершенствование применения аппаратуры Флоринского по исследованию кожсырья. Городилова П. П., Митюкевич А. М.**, Ветеринария, 1958, № 3, 78—79

Сконструированы некоторые дополнения к аппарату Флоринского, облегчающие проведение р-ции преципитации при массовых исследованиях кожсырья. О. М.

69550. **Химическая чистка лицевой поверхности хромового голья некалем. Литвинов М. Р., Уманский А. А., Рыбчинский О. И., Дербарендикер М. Л.**, Легкая пром-сть, 1958, № 1, 48—49

Описана методика хим. чистки лицевой поверхности голья некалем. Приведены расход некалия и NaCl и длительность обработки для различных видов голья. Применение этой методики позволяет осуществить в одном барабане все процессы дубильного цеха, облегчает труд и повышает культуру произ-ва. О. М.

69551. **Практика хромового дубления в США. Маснер** (Praxe chromočinění v USA. Masner Liboslav), Kožařství, 1958, 8, № 2, 50—51 (чешск.)

69552. **Влияние кислот и солей на растительное дубление. Часть III. Влияние предварительной обработки голья или дубящих растворов некоторыми солями при дублении подошвенных кож таннидами ивы с додубливанием миробаланом или без него. Наюдамма, Джаяраман, Кришнан** (Effect of acids and salts in vegetable tanning. Part III. The effect of pretreatment of the pelt or the liquor with a number of salts on wattle, wattle and myrob, tannage of sole leather. Nayudamma Y., Jayaraman K. S., Krishnan T. S.), Bull. Centr. Leather Res. Inst., 1956, 3, № 5, 203—212 (англ.)

Рассмотрено влияние различных методов введения солей при дублении жестких кож таннидами ивы и влияние додубливания таннидами миробалана при всех этих методах. Предварительная обработка голья солями и к-тами по системе: NaCl + NaX + H_2SO_4 (серия I) и NaX + HX (серия II) снижает число продуба (ЧП), кол-во водорастворимых (КВ) и выход по сравнению с контрольными образцами и образцами, продубленными с добавкой солей в дубильные соки (серия III). Присутствие NaCl в сериях I и II снижает ЧП, КВ и выход. Добавка солей в дубильные соки (серия III) увеличивает выход ЧП и КВ. Применение солей неорганич. к-т (бихромат, калгон) и оксалата в сериях I и II увеличивает содержание связанных дубящих (СД), а в серии III снижает их. Додубливание всех серий миробаланом снижает ЧП, КВ и выход. Во всех изученных системах применение солей увеличивает СД, выход и содержание кожевого в-ва и снижает КВ, в чем и состоит преимущество применения солей при растительном дублении. Часть II см. РЖХим, 1958, 31187. З. Лебедева

69553. **Проблемы отделки готовой обуви. Хупер** (Shoe manufacturers' finishing problems. Hooper J. B.), Australas. Leather Trades Rev., 1957, 53, № 10, 11—12 (англ.)

69554. **Определение прозоленности юфтевого голья свариванием. Лебедева З. А.**, Легкая пром-сть, 1958, № 1, 46—47

Предложен простой и быстрый метод определения прозоленности голья с помощью прибора для определения т-ры сваривания. Описана методика определения и прибор. Показания термометра в момент сваривания полоски прозоленного голья (из огузочной

части) характеризуют степень его прозоленности. Нормально прозоленное юфтевое голье имеет т-ру сваривания 56—60°, в случае перезола т-ра сваривания падает до 52—55°, а при недозоле она бывает выше 60°. О. М.

69555. **Исследование свойства кожи.** Грасман (Le proprietà del cuoio dal punto di vista scientifico. Grassmann W.), Cuoio, pelli, mater. conc., 1957, 33, № 7, 532—539 (итал.)

69556. **Эффективный метод влажного шлифования шубных овчин.** Головастиков А. И., Сергеева Т. А., Легкая пром-сть, 1958, № 38—39

Эффект крашения шубной овчины зависит от качества влажного шлифования кожевой ткани перед крашением. При шлифовании влажной кожевой ткани наждачным полотном получается более короткий ворс, чем при шлифовании сухих овчин. Это улучшает товарные и колористич. свойства кожевой ткани. Оптимальная влажность овчин при шлифовании была найдена опытным путем. Перед шлифованием овчины нужно подсушивать до влажности 50—60% и дополнительно отплатировывать. Для получения хорошего ворса нужно применять наждачные полотна № 80 и 100. О. М.

69557. **Влияние температуры и применяемых при экстрагировании химических веществ на состав дубильных экстрактов из еловой коры. Метод определения пектинов и полисахаридов в экстрактах.** Бинко, Коларж, Поспихалова, Иванич (Pusobení teploty a přísad chemikálií při vyluhování na složení výluhů a výtažků ze smrkové kůry a racionální postup stanovení pektinových látek a polysacharidů v nich. Binko Ivan, Kolář Jaroslav, Pospíchalová Zdeňka, Ivanič Ivan), Věda a výzk. v průmyslu kožeděln., 1956, 2, 77—87 (чешск.; рез. русск., англ.)

Описан метод определения пектинов и сахаров в дубильных экстрактах из еловой коры. Рассмотрено влияние т-ры и различных хим. в-в, добавляемых при экстракции, на вымывание пектинов из растительных дубителей. Пектины вымываются из еловой коры только при т-ре $> 40—50°$. О. М.

69558. **Желатина, ее производство и значение.** Шарнке (Fotogelatine — ihre Herstellung und ihre Bedeutung. Scharnke W.), Bild und Ton, 1958, 11, № 1, 12—13, 26 (нем.)

Описан технологич. процесс произ-ва желатины из кости и кожевенного сырья. Отмечены отдельные факторы, влияющие на качество получаемой желатины. Сушка желатиновой галерты проводится как в обычных каналах, так и на автоматич. линии, изготовляющей кубики из желатиновой галерты и высушивающей их до содержания 15% влаги. В. Крол

69559. **Приклеивание профилированной резиновой подошвы к кожаной промежуточной подошве.** Баришич (Lijepljenje duboko dezenskog gumenog đona na kožni međuđon sa domaćim ljepilom. Barišić Josip), Koža i obuća, 1957, 6, № 7, 247—249 (сербохорв.; рез. англ., нем., франц.)

Описан способ приклеивания профилированной резиновой подошвы к кожаной промежуточной подошве при помощи клея, производимого в Югославии. Состав клея не указан. З. Лебедева

69560 К. **Химия кожевенного и мехового производства [Учебник для вузов легкой пром-сти].** Чернов Н. В., Аронина Ю. Н., Гайдаров Л. П., Страхов П. И., Шестакова И. С. М., Гизлегпром, 1957, 456 стр., илл., 12 р.

69561 К. **Жиры, масла и эмульсии и их применение в кожевенной промышленности.** Кубелка Вацлав. Перев. с чешск. М., Гизлегпром, 1957, 234 стр., илл., 9 р. 20 к.

69562 П. **Способ жирования кож.** Хейден, Дикельман, Плаппер (Förfarande för fettning av lädervaror. Heyden R., Dieckelmann G., Plapper J.) [Böhme Fettchemie G. m. b. H]. Шведск. пат. 153963, 3.04.56

Кожи жируют высокомолекулярными ненасыщ. соединениями, в которых часть или все двойные связи окислены в эпоксигруппы. К таким соединениям относятся: к-ты жиров или восков, их природные эфиры, эфиры жирных спиртов и одно- или многоосновных к-т, масла (оливковое, льняное, соевое, копытное, ворвань), а также гексиловые, октиловые, додециловые, олеиловые, гликолевые, полигликолевые, глицериновые, циклогексиловые, нафтиловые, алкилфениловые и абиетиновые эфиры, ненасыщ. жирных к-т и амиды жирных к-т, высокомолекулярные ненасыщ. спирты, полученные восстановлением (с сохранением двойных связей) природных ненасыщ. к-т и этерифицированные моно- или поликарбоновыми к-тами, эфиры жирных спиртов и малеиновой, адипиновой, диадипиновой и фталевой к-т. Пример. 47 ч. ворвани с йодным числом 3,3 и 3,2% эпоксидных групп смешивают с 1,5 ч. смеси жирных спиртов ($C_{14}—C_{16}$) и вливают в водн. р-р, содержащий 1,5 ч. смеси алкилсульфатов (алкилы с 14—18 атомов С) и 3 ч. продуктов присоединения 1 моля стеариновой к-ты к 200 молям окиси этилена; получают устойчивую вязкую эмульсию; для жирования ее разбавляют водой до желаемого содержания в ней жирующих в-в. Жированная ею кожа не желтеет на свету. К. Герцфельд

69563 П. **Способ получения импрегнированных битумами кож.** Мёлер (Verfahren zur Herstellung von mit Bitumen imprägnierten Ledern. Möhler Ernst). Пат. ФРГ 933528, 7.02.57

Голье слабо продубливают и высушивают. Такая ненаполненная кожа легко пропитывается битумами. Если пропитывают кожи не хромового дубления, следует применять битумы с т. размягч. 40—50°. При применении вакуума пропитка ускоряется. Получают кожу с большой водо- и износоустойчивостью. Такую кожу не нужно жировать и смазывать во время носки. Этим методом можно импрегнировать кожу для верха и низа обуви, для ремней и др. Пример. Подготовленное для дубления голье яловки дубят 10%-ным р-ром соли Cr 33%-ной основности (3% Cr_2O_3) и сушат. Затем кожу слегка жируют 2% жировой эмульсии (от веса отжатых кож) и помещают в смесь 70%-ного дистиллята каменноугольной смолы, 20% каменноугольного пека и 10% нефтяного асфальта (т. размягч. 45°), нагретую до 45°. Кожа находится в этой смеси 3 дня под вакуумом. И. Этингоф

69564 П. **Метод видоизменения лицевой поверхности гладкой или лощеной кожи** (Procédé de transformation des peaux de chevreau uni ou glacé et des peaux analogues et produit obtenu) [Nello Lustgarten]. Франц. пат. 1130538, 6.02.57

Для отделки лицевой поверхности гладких или лощеных кож шевро или аналогичных тонких кож на них со стороны бахтармы действуют пламенем горелки в течение очень непродолжительного времени. Пламя горелки проводят в направлении и в частях кожи, зависящих от эффекта, который желательно получить на коже. На лицевой поверхности кожи образуются участки с рельефным изображением в виде трещин, напоминающих шероховатость натуральной кожи. Метод прост и дешев и может заменить пресс и другие дорогие аппараты. При такой обработке можно за-

маскировать участки с лицевыми пороками. Метод можно применять вручную, а также механизировать.

И. Этингоф

69565 П. Способ получения чистых водных растворов продуктов конденсации белков и побочных продуктов, получающихся при конденсации. Зелле (Verfahren zur Gewinnung von reinen konzentrierten wäßrigen Lösungen von Eiweißkondensationsprodukten und den bei der Kondensation entstandenen Nebenprodukten. Selle Hans-Dieter) [VEB Chemische Fabrik Grünau]. Пат. ФРГ 1010525, 28.11.57

При конденсации белковых в-в с жирными к-тами и с алкилсульфокислотами, кроме продуктов конденсации (ПК), получаются в виде примесей щел. хлориды и продукты распада белков. Для отделения чистых ПК от примесей водн. 50%-ный технич. продукт смешивают с небольшим кол-вом низшего, алифатич. одноатомного спирта, напр. изопропилового. После отстаивания образуются два четко разграниченных слоя. Верхний светлый представляет собой спирт. р-р чистой щел. соли ПК, а нижний, темный — р-р примесей, продуктов распада белков и хлорида щел. металла, следов высокомолекулярного ПК и небольшого кол-ва спирта. После отгонки спирта из верхнего слоя получают светлый ПК, а из нижнего — конц. р-р продуктов распада белка, отличающихся кислотоустойчивостью и обладающих поверхностноактивными свойствами, которые можно применять в качестве вспомогательных в-в при крашении. Пример. 1000 *г* технич. продукта (сухой остаток 45—50%), получаемого взаимодействием 50%-ного лабильнокислого натрия с хлорангидридом олеиновой к-ты, встряхивают с 2000 мл изопропилового спирта в делительной воронке. Через 1 час отстаивания разделяют образовавшиеся 2 слоя. После отгонки спирта из нижнего слоя получают 350 г 50%-ного продукта, содержащего 13% соли. Из верхнего слоя получают 600 *г* 50%-ного чистого ПК в виде натриевых солей. Чистый ПК в зависимости от характера примененной жирной к-ты применяют в косметике, дерматологии или в качестве моющего средства в текстильной пром-сти. Нижний слой применяют в качестве диспергирующего или эгализирующего в-ва при крашении текстильных изделий.

И. Этингоф

69566 П. Метод обработки пера. Фредерик (Feather treating method. Frederick Edward R.) [United states of America as represented by the Secretary of the Army]. Пат. США 2714561, 2.08.55

Перья домашней птицы после удаления из них значительного кол-ва природного жира и воска помещают на 30 мин. в эмульсию твердого воска и SiO_2, удаляют бо́льшее кол-во эмульсии центрифугированием. Затем их сушат в закрытой нагретой камере при непрерывном встряхивании и при действии электростатич. заряда.

Н. Соловьева

См. также: Определение меди в желатине 67273. Определение железа в желатине 67293. Исследования коллагена 66628; 25773Бх. Р-ции коллагенов 25767Бх. Синтез гомологов каротина 67654. Способ получения коричневых красителей для кожи 68408

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, Ю. С. Липатов*

69567. К вопросу о систематизации высокомолекулярных соединений. Сообщение I. Основные понятия и определения. Костеску (Contribuţii la sistematizarea produşilor macromoleculari. Nota I. Noţiuni fundamentale, Definiţii. Costescu Dan Const. C.), Rev. chim., 1958, **9**, № **1**, 18—22 (рум.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Предложена систематизация высокомолекулярных соединений на основе зависимости между их строением и свойствами. В основе классификации лежат прочность макромолекулы, величина межмолекулярного взаимодействия и пространственное расположение цепи.

Н. Платэ

69568. Сравнение размеров некоторых макромолекул, определенных физико-химическими методами и методом электронной микроскопии. Холл, Доти (A comparison between the dimensions of some macromolecules determined by electron microscopy and by physical chemical methods. Hall Cecil E., Doty Paul), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № **6**, 1269—1273. Discuss., 1273—1274 (англ.)

Путем усовершенствованной методики получены электронно-микроскопич. снимки макромолекул коллагена, нуклеиновой к-ты и поли-L-глутамовой к-ты, обладающих в р-рах конфигурацией жесткого стержня. Полученные снимки показывают, что характерная для указанных полимеров форма молекул в р-рах сохраняется при получении снимков макромолекул. На основании снимков определены средние диаметры молекул, среднечисленная и средневесовая длины (последняя по ф-ле $N_iL_i^2/N_iL_i$, где N_i — число молекул длиной L_i), а также распределение молекул по размерам. Найденные размеры молекул в пределах 0—40% согласуются с размерами данных молекул, найденными физ.-хим. методами (седиментация, светорассеяние, двулучепреломление в потоке и др.). В каждом случае средняя длина молекулы связана с ее мол. весом определенным отношением массы молекулы к ее длине, характерным для структуры коллагена, предложенной Рамачандра Криком и Ричем, структуры дезоксирибозы нуклеиновой к-ты, предложенной Уотсоном и Криком, и структуры α-спирали Паулинга. Все эти структуры непосредственно наблюдались в электронном микроскопе.

Ю. Липатов

69569. Применение дисков из KCl для исследования инфракрасных спектров целлюлозных волокон и других твердых веществ. Хиггинс (The use of potassium chloride disks in the infra-red examination of fibrous cellulose and other solid materials. Higgins H. G.), Austral. J. Chem., 1957, **10**, № **4**, 496—501 (англ.)

Предложен метод исследования ИК-спектров целлюлозы и других нерастворимых полимеров при помощи диска из KCl, содержащего 0,5% полимера. Описан способ приготовления диска прессованием под вакуумом смеси особо чистого KCl и полимера. Показано, что применение такого метода почти не сказывается на точности определения характеристических частот отдельных функциональных групп целлюлозы.

Н. Платэ

69570. Новый простой приближенный метод для определения молекулярновесового распределения. I, II. Собуэ, Табата (Sobue Hiroshi, Tabata Yoneho), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № **5**, 617—620; № 6, 751—752 (японск.)

69571. О молекулярновесовых распределениях полиэтиленов низкого давления. Сообщение 2. Замечания

по поводу фракционирования полиэтиленов. Сообщение 3. Полиэтилены низкого давления с узким молекулярновесовым распределением. **Веслау** (Über Molekulargewichtsverteilungen von Niederdruckpolyäthylenen. 2. Mitteilung. Bemerkungen zur Fraktionierung von Polyäthylenen. 3. Mitteilung. Niederdruckpolyäthylene mit enger Molekulargewichtsverteilung. Wesslau Hermann), Makromolek. Chem., 1958, 26, № 1-2, 96—101; 102—118 (нем.; рез. англ.)

2. Показано, что метод фракционирования полиэтилена (ПЭ) посредством фракционного растворения (элюции) с песчаной колонки (Desreux V., Spiegels M. C., Bull. Chim. Belg., 1950, 59, 476—489) дает практически те же результаты, что и метод фракционного осаждения, но время фракционирования уменьшается при этом с 32 до 2 дней.

3. Ряд ПЭ был получен посредством полимеризации этилена при нормальном давлении с катализаторами типа $m\text{TiCl}_3 + n\text{TiX}_4 + p\text{RAlX}_2$, где R — алькильный радикал. При X — Cl получаются ПЭ с очень широким молекулярновесовым распределением, описываемым модифицированной функцией Кремера — Лансинга (ср. сообщение 1, РЖХим, 1957, 11904) и характеризуемым коэф. неоднородности $U = (M_w/M_n) - 1$ в пределах 6—13. Значительно более узкие распределения с $U = 2$—4 получаются в тех случаях, когда X в применяемых катализаторах представляет собой смесь галогена с алкоксильной или ароксильной группой. Из этого следует, что широкие распределения для ПЭ низкого давления не являются обязательным следствием гетерог. характера р-ции. С. Френкель

69572. **Об определении молекулярного веса полиэтилентерефталата. Коникс** (On the molecular weight determination of poly (ethylene terephthalate). Conix André), Makromolek. Chem., 1958, 26, № 3, 226—235 (англ.; рез. нем.)

По содержанию конечных групп COOH и OH определены среднечисленные мол. веса различных нефракционированных образцов полиэтилентерефталата. Установлена связь между характеристич. вязкостью в смеси фенол-тетрахлорэтан (1 : 1) и мол. весом $[\eta] = 2{,}1 \cdot 10^{-4}\ M_n^{0{,}82}$. Ю. Липатов

69573. **Диссоциация, вязкость и гелеобразование сополимера акриловая кислота — этиленсульфокислота в водном растворе. Ито, Судзуки** (Ito Hiroo, Suzuki Shigenari), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 8, 1056—1058 (японск.)

69574. **Влагопроницаемость сополимера хлорвинила с хлорвинилиденом. Ватанабэ, Синода** (Watanabe Hiromichi, Shinoda Kiichi), Когё кагаку дзасси J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 6, 753—756 (японск.)

Коэффициент влагопроницаемости указанного сополимера равен $(2{,}0$—$3{,}3) \cdot 10^{12}$ - моль *см*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$ (*см* рт. ст.)$^{-1}$ в интервале степени полимеризации 600—1600 (при $t = 40°$, $\Delta p = 4{,}87$ *см* рт. ст.). При составе сополимера: хлорвинил 80% и хлорвинилиден 20%, коэф. влагопроницаемости выражается эмпирич. ф-лой $P \cdot 10^{12} = 6{,}677 - 0{,}0531 \quad W - 269{,}23\ [\eta] - 8{,}44\ k^1$, где W — весовое содержание хлорвинилидена в процентах, η — характеристич. вязкость (l/g), k' — константа Хаггинса. Для сополимера с содержанием хлорвинила 40% $P = 166{,}32 - 0{,}8792\ W - 1724\ [\eta] + 0{,}3981\ k'$. Ли Мен-юн

69575. **Проникание паров и жидкостей через полимерные пленки. Торнтон, Станнетт, Шварц** (The permeation of vapors and liquids through polymer films. Thornton Edward R., Stannett V., Szwarc M.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 117, 465—468 (англ.)

Измерены константы проницаемости метанола и воды в состоянии жидкости и пара при разных т-рах через пленки полиэтилена милар. При данной т-ре константы проницаемости равны для жидкости и пара в случае метанола и отличны в случае воды. Из температурной зависимости константы проницаемости вычислены энергии активации. Ю. Липатов

69576. **Отделение амилозы от амилопектина крахмала посредством экстракционно-седиментационного метода. Монтгомери, Сенти** (Separation of amylose from amylopectin of starch by an extraction-sedimentation procedure. Montgomery Edna M., Senti F. R.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 116, 1—9 (англ.; рез. франц., нем.)

Маисовый, пшеничный и картофельный крахмалы расфракционированы на амилозный и амилопектиновый компоненты путем селективной экстракции амилозы горячей водой после предварительного нагревания крахмала в водн. р-рах глицерина, *н*-бутанола, пентазола, целлосольва или диоксана. Около ³/₄ амилозы вымывается из крахмала в относительно чистом виде во время 1-й экстракции при 98°. Осажденные центрифугированием остатки гранул после двух или более дополнительных экстракций состоят из относительно чистого амилопектина и сохраняют связаную структуру гранул. Это подтверждает определяющее зачение амилопектина для свойств гранул. Фракции амилозы, изолированные при повторных экстракциях, характеризуются последовательно убывающими $[\eta]$ и коэф. поглощения их йодных комплексов, что указывает на субфракционирование этого компонента по мол. размерам и (или) структуре. Рентгенограммы предварительно обработанных гранул указывают на образование (внутри них) комплексов амилозы с органич. р-рителями, что, вероятно, и обусловливает возрастающую растворимость амилозы после предварительной обработки. Приводятся данные, свидетельствующие о практич. отсутствии амилозы в кристаллич. участках гранулярных крахмалов. Резюме авторов

69577. **Теория бахромчатых фибрилл для объяснения структуры кристаллических полимеров. Херл** (A fringed fibril theory of structure in crystalline polymers. Hearle J. W. S.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 117, 432—435 (англ.)

Вместо обычной картины строения кристаллич. полимеров, в которой предполагается наличие упорядоченных кристаллитов небольшого размера, чередующихся с областями меньшей степени упорядоченности (теория бахромчатых мицелл), и наличие дискретных кристаллов, на основании электронно-микроскопич. наблюдений фибрилл в кристаллич. полимерах предполагается рассматривать кристаллич. области как непрерывные бахромчатые фибриллы, образованные молекулами, расстояние между которыми не является строго постоянным, как в кристаллах (т. е. допускается некоторое искажение решетки). Одна и та же молекула может входить как в состав фибрилл, так и в состав промежуточных областей. По мнению автора, представления такого рода объясняют ряд явлений, не получивших до настоящего времени определенного истолкования. Ю. Липатов

69578. **Рентгенографическое исследование сверхмолекулярной структуры виньона N. Краткий, Брейнер** (Röntgenographische Studien zur übermolekularen Struktur von Vinyon. N. Kratky O., Breiner R.), Makromolek. Chem., 1958, 26, № 1-2, 92—95 (нем.; рез. англ.)

При рентгеновском исследовании под малыми углами препарата виньона N, растянутого на 50%, с объемной степенью набухания в метиловом эфире уксусной к-ты 1,2 было установлено, что наблюдаемый период в области 183 Å отвечает меридиональному отражению. От интерференции при 171 Å, найденной для нерастя-

нутого препарата (РЖХим, 37862, 1957), он отличается значительно меньшей отчетливостью. Виньон N можно отнести к синтетич. волокнам, имеющим регулярную периодичность в направлении волокна. О. Ив

69579. **Исследование образца поливинилового спирта, подвергнутого сильной двухосной ориентации, методами рентгенографии и инфракрасной спектроскопии. Тадокоро, Сэки, Нитта, Ямадэра** (X-ray and infrared-microspectroscopic measurements on a highly double-oriented specimen of polyvinyl alcohol. Takokoro Hiroyuki, Seki Syûzô, Nitta Isamu, Yamadera Reizô), J. Polymer. Sci., 1958, 28, № 116, 244—247 (англ.)

Приведена рентгенограмма образца поливинилового спирта, подвергнутого двухосной ориентации сначала растяжением, а затем горячей вальцовкой, из которой следует, что кристаллиты имеют пластинчатую структуру и что их плоскость (101) совпадает с плоскостью вальцовки. Из данных по ИК-спектру следует, что нельзя приписывать полосу поглощения при 913 *см*$^{-1}$ колебаниям CH_2-группы, так как в этом случае направление ее переходного момента параллельно плоскости вальцевания. Показано, что полоса поглощения при 845 *см*$^{-1}$ разделяется на две — 849 и 835 *см*$^{-1}$, а поскольку момент перехода ее перпендикулярен плоскости вальцовки и не изменяется при дейтерировании, то именно ее и следует связать с CH_2-группой. Н. Платэ

69580. **Кристаллические полимеры метилметакрилата. Фокс, Гарретт, Гуд, Гратч, Кинкейд, Спейл, Строуп** (Crystalline polymers of methyl methacrylate. Fox T. G., Garrett B. S., Goode W. E., Gratch Serge, Kincaid J. F., Spell Aldenlee, Stropue J. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 7, 1768—1769 (англ.)

Получены 3 различных типа кристаллич. полимеров метилметакрилата, отличающихся по свойствам как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях. Полимер типа I получается путем свободно-радикальной или анионной полимеризации при низких т-рах в средах с высокой растворяющей способностью, напр. в 1,2-диметилоксиэтане при —60° с 9-флуоренонлитием. Полимер типа II получается с 9-флуоренонлитием при —60° в толуоле. Полимер типа III получается с 9-флуоренонлитием при —70° в толуоле с добавками диоксана. Полимер типа I имеет изотактич. и типа II — синдиотактич. структуру цепи. Полимер типа III является блок-сополимером с чередованием изотактич. и синдиотактич. структур. Т-ры стеклования (первая цифра) и плавления (вторая цифра) для полимеров типа I, II и III равны 115, 200; 45, 160; 60—95, 170° соответственно. Ю. Липатов

69581. **Кристалличность твердых высокополимеров. II. Дейтерирование групп OH поливинилового спирта и ИК-спектры. III. Инфракрасные и рентгенографические исследования двуосноориентированной пленки поливинилового спирта. Плеохроизм кристаллической полосы. IV. Рентгенографические и ИК-исследования формализации, набухания в воде и дейтерирования поливинилового спирта. Тадокоро, Сэки, Нитта, Осаки** (Tadokoro Hiroyuki, Seki Syuzo, Nitta Isamu, Osaki Kenji), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 7, 1060—1075 (японск.)

II. Измерены ИК-спектры дейтерированной на 90% (группы OH) пленки образцов поливинилового спирта (I). Растянутые дейтерированные образцы проявляют ИК-дихроизм, благодаря чему делается возможным отнесение полос поглощения.

III. Пленка I подвергнута вытягиванию и прокатыванию. Для двуосноориентированного образца получены ИК-спектры и сняты рентгенограммы. Кристаллич. полоса 1141 *см*$^{-1}$, исследованная при изменении углов падения поляризованных ИК-лучей, показала плеохроизм в добавление к перпендикулярному дихроизму. Направлением момента перехода параллельно плоскости зигзагообразной цепи углеводородных атомов.

IV. Пленка I, приготовленная высушиванием при 50° (образец 1), подвергнута термич. обработке при 160° в течение 15 мин. (образец 2). Оба образца были формализованы, и полученные продукты исследованы с помощью дифракции рентгеновских лучей и ИК-спектров. Рентгенографически исследованы также набухшие в воде образцы. Найдено, что кристаллич. область образца 1 доступна для формализации, набухания в воде и дейтерирования, в то время как кристаллич. области образца 2 доступны только для дейтерирования. Часть I см. РЖХим, 1956, 43395.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 21, 16101. Masaji Kubo

69582. **Кинетика кристаллизации фракционированного полиэтиленадипата. Зависимость молекулярного веса от скорости кристализации. Влияние фракционирования и оценка скорости образования сферолитов. Такаянаги, Ямасита** (Takayanagi Motowo, Yamashita Tatsuya), J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 4, 456—467 (японск.)

69583. **Рост сферолитов в полиэтилене высокой плотности. Наканэ** (Spherulite growth of high density polyethylene. Nakane Ryuichi), J. Polymer. Sci., 1958, 28, № 117, 456—457 (англ.)

Исследован в поляризационном микроскопе между скрещенными николями процесс плавления и образования сферолитов полиэтилена Марлекс-50 с т. пл. 132,8°. При нагревании до ~128° появляются крупные диффузные сферолиты, рост которых, по-видимому, происходит в период, предшествующий плавлению. При медленном охлаждении образца, нагретого выше т-ры плавления на 17°, появление сферолитов и последовательный их рост наблюдается при т-ре ~125°. Автор предполагает, что сферолиты возникают лишь на этой 1-й стадии и в дальнейшем происходит только их рост, но не увеличение их числа. О. Ив

69584. **Степень водородного связывания в полиамидах и полиуретанах. Трайфан, Теренци** (Extents of hydrogen bonding in polyamides and polyurethanes. Trifan Daniel S., Terenzi Joseph F.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 117, 443—445 (англ.)

Получены ИК-спектры гомолог. ряда полиамидов $[(CH_2)_xCONH(-CH_2)_6NHCO-]_n$ с $x = 6-10$ и полиуретанов $[(CH_2)_yOCONH(-CH_2)_6NHCOO-]_n$ с $y = 4-10$ и модельных кристаллич. диамидов и диуретанов. Полоса поглощения свободной NH-группы находится у 2,9 μ и появляется для полиуретанов, начиная с $y = 6$, а для полиамидов только при повышении т-ры. Исследование указанных полимеров в интервале т-р от комнатных до т-р плавления показало, что интенсивность полосы поглощения у 2,9 μ возрастает в отношении интенсивности полосы у 3 μ, отвечающей связанным группам NH. Измерения интенсивности поглощения свободных групп NH не показали различия в степени водородного связывания между четными и нечетными полимерами. При обычных т-рах в свободном виде находится ~1% групп NH и для полиуретанов их число достигает 15% только при 175°. Из полученных данных делается вывод о неправильности объяснения различий физ. свойств различной степенью водородного связывания. Ю. Липатов

69585. **Некоторые свойства сеток, образованных ориентированными цепями натурального каучука. Робертс, Манделкерн** (Some properties of polymer networks formed from oriented chains of natural rubber. Roberts D. E., Mandelkern L.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1289—1297 (англ.)

Проведено сравнение физ. свойств обычных пространственных сеток каучука с сетками, полученными путем сшивания высокоориентированного каучука. Последний был получен путем быстрой деформации при повышенной т-ре с последующим быстрым охлаждением до 20°; полученные образцы, сохраняющие свою длину после удаления внешних сил, имели удлинение $\sim$10 000% и степень кристалличности $\sim$35%; сшивание проводилось источником Co^{60} с интенсивностью 50 и 200 *кюри* за время от 6 до 1000 час. Показано, что в случае облучения различными дозами содержание золь-фракции W_s всегда меньше в случае сшитого ориентированного каучука. Расчет показывает, что эффективность сшивания ориентированного каучука превышает таковую для изотропного в $\sim$2 раза. Из рассмотрения условий облучения определена величина ϱ_t — общая доля сшитых структурных единиц для ориентированного каучука, и по ур-нию $\varrho = \varrho_t(1 + W_s)$ определена величина ϱ — доля сшитых единиц в гель-фракции. Определено отношение набухания сшитого ориентированного каучука в зависимости от ϱ и показано, что оно может быть описано ур-нием Флори (РЖХим, 1957, 48196) только в том случае, если величина параметра $\langle\alpha\rangle_0$ этого ур-ния, зависящего от расположения цепей перед сшиванием, зависит от ϱ. Определение изотропной длины сетки L_i показало, что сшивание каучука в ориентированном состоянии приводит к существенному возрастанию L_i. Определены также изотропные т-ры плавления в зависимости от ϱ; с ростом ϱ т-ры плавления падают, причем это падение более заметно для сшитого изотропного каучука, чем для ориентированного. Ю. Липатов

69586. **Температура перехода второго рода высокомолекулярных веществ и теплота сцепления молекулы.** **Каван**, Кобунси, 1957, 6, № 64, 348—353 (японск.)

69587. **Изучение упругого модуля и растяжимости кристаллических областей в высокоориентированных полимерах.** **Далмидж, Контойс** (A study of the elastic modulus and extensibility of the crystalline regions in highly oriented polymers. Dulmage W. J., Contois L. E.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 117, 275—284 (англ.; рез. франц., нем.)

Рассматриваются механич. свойства высокоориентированных кристаллич. полимеров. Образцы получаются путем их ориентации в аморфном состоянии и последующей кристаллизации. Предполагается, что изменения в структуре кристаллич. фазы в ходе деформации зависят только от расположения самих сегментов, так как скольжение цепей друг относительно друга исключается. В высокоориентированном кристаллич. полимере при деформации происходит изменение межатомных расстояний и валентных углов. Таким образом возможно теоретич. путем оценить модуль упругости кристаллич. областей. В случае, если кристаллич. фаза образована молекулами, имеющими свернутую конфигурацию или форму спирали, при деформации возможно вращение вокруг единичных связей и рассчитываемые значения модулей будут меньше, чем в предыдущем случае. Исследованы механич. свойства ряда полиэфиров и полиэфирамидов, находящихся в ориентированном кристаллич. состоянии. Определены величины модулей и рентгенографически определены изменения параметров решетки в результате деформации кристаллич. областей; последние результаты сопоставлены с общими изменениями длины образцов при деформации. На основе полученных данных рассчитаны модули кристаллич. фазы; для полимеров, степень кристалличности которых известна, определены также модули аморфных областей. Рассмотрена связь между опытными значениями модуля и степенью кристалличности полимера. Результаты обсуждаются на основе структуры полимеров, определяемой рентгенографически и методом двулучепреломления. Ю. Липатов

69588. **Динамические механические свойства найлона 66 и пластифицирующее влияние на найлон водяных паров.** **Куистуотер, Дьюнелл** (Dynamic mechanical properties of nylon 66 and the plasticizing effect of water vapor on nylon. Quistwater J. M. R., Dunell B. A.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 117, 309—318 (англ.; рез. франц., нем.)

При 35° и влажностях 11—96% на частотах 3—30 *гц* определены динамич. модуль и механич. потери для найлона 66. Показано, что механич. дисперсия изменяется с изменением содержания влаги в образцах, причем максимум потерь наблюдается при влажности 70%. Изменение величины рассеиваемой энергии с изменением частоты позволяет сделать предположение, что область дисперсии расположена в широком интервале частот и что при низком содержании влаги область дисперсии должна смещаться к низким частотам ($<$1 *гц*). Наблюдающиеся изменения механич. свойств объясняются пластифицирующим действием воды на молекулы полиамида в аморфных областях. Ю. Липатов

69589. **Применение метода радиочастотных измерений для изучения систем вода — тетрагидрофуран и поливинилхлорид — тетрагидрофуран.** **Йосиока** (Yoshioka Tamio), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 5, 656—657 (японск.)

69590. **Способность жидкости к образованию нитей. II. Импульсный удар в начале прядения.** **Сисидо, Ито** (Shishido Shunsuke, Ito Yoshio), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 5, 686—690 (японск.)

Часть I см. РЖХим, 1958, 49177.

69591. **Совместимость нитроцеллюлозы с бутадиеннитрильными сополимерами. 4. Релаксационные свойства бинарных смесей.** **Воюцкий С. С., Алексеенко В. И., Калинина Л. Е.**, Коллоидн. ж., 1958, **20**, **№ 1**, 20—28 (рез. англ.)

С помощью динамометра типа Поляни изучена релаксация пленок, приготовленных из р-ров смесей нитроцеллюлозы (I) с разным кол-вом бутадиеннитрильных сополимеров, содержащих 18,4% (БНС-1), 28,6% (БНС-2), 37,7% (БНС-3) и 44,4% (БНС-4) акрилонитрильных группировок. Показано, что во всех случаях наблюдается общая тенденция к увеличению скорости релаксации с повышением содержания бутадиеннитрильных сополимеров в смеси. При малом содержании этого компонента, когда смесь гомогенна, наибольшее падение напряжения имеет место в случае наименее полярных сополимеров, содержащих большое кол-во бутадиеновых групп, ответственных за пластификацию в этих условиях; при большом содержании сополимеров в смеси наблюдается обратное. Найдено, что предельное время релаксации τ^* для гомог. систем с БНС-2, БНС-3 и БНС-4 не зависит от степени растяжения, в то время как в случае слабополярного сополимера БНС-1 это положение не соблюдается. На основании изменения величин τ^* и β (постоянная, характеризующая степень внешнего напряжения на устойчивость элементарной связи к перегруппировкам) показано, что энергия активации в процессе деформации остается постоянной, изменяется лишь объем кинетич. элемента релаксации. Исходя из этих данных, авторы установили, что эффект пластифицирующего действия БНС-2 и БНС-3 на I значительно выше, чем БНС-1 и БНС-4. При смешении I с сополимерами происходит образование локальных связей между полярными группами и создается подобие сетчатой структуры переменного состава. Энергия

активации релаксационных процессов для смесей составляет 5,3—7,8 *ккал/моль*, что ниже соответствующей величины для чистых сополимеров (10,7 *ккал/моль*). Авторы предполагают, что это связано с чисто стерич. причинами, мешающими тесному сближению полярных групп в смесях. Ч. 3 см. РЖХим, 1957, 54595.

Н. Платэ

69592. Термомеханическое исследование эпоксидных смол. Голубенкова Л. И., Коварская Б. М., Акутин М. С., Слонимский Г. Л., Коллоидн. ж., 1958, 20, № 1, 34—37 (рез. англ.)

Проведено термомеханич. исследование эпоксидных смол, содержащих различные кол-ва дифенилпропана и эпихлоргидрина. Показано, что в зависимости от соотношения компонентов смолы могут быть как термопластичными, так и термореактивными, причем термореактивность смол проявляется при мол. соотношении компонентов 1 : 1,5 и дальнейшем уменьшении содержания эпихлоргидрина. Отвержденные эпоксидные смолы (прогретые при повышенных т-рах) при сохранении таких свойств, как адгезия, механич. прочность, хим. стойкость и др., представляют собой прочные эластичные продукты, причем смолы с меньшим кол-вом эпоксидных групп обладают большей эластичностью и повышенной теплостойкостью. Смолы, отвержденные введением добавок полиэтиленполиамина и фенольноформальдегидных смол, также обнаруживают высокоэластичное состояние и повышение теплостойкости, однако эти эффекты выражены слабее, чем при отверждении без добавок отвердителей. Равновесный модуль эластичности отвержденных эпоксиднорезольных смол с повышением т-ры уменьшается, а смол, отвержденных аминами, не зависит от т-ры, что связано с образованием в последнем случае пространственной структуры устойчивыми хим. связями, в то время как в первом случае это — водородные связи.

Н. Платэ

69593. Исследование кривых дифференциального охлаждения винилиденхлоридных смол. Часть 1—4. Маюми (Mayumi Kanji), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 6, 862—885 (японск.)

69594. Внутреннее нагревание с помощью ультразвуковых волн. Кисимото (Kishimoto Tadashi), Нихон онкё гаккайси, J. Acoust. Soc. Japan, 1957, 13, № 4, 313—319 (японск.; рез. англ.)

При облучении пластин поливинилхлорида ультразвуком частоты 960 *кгц* и интенсивности 2 *вт/см*^{2} на глубину 3 *мм* наблюдается нагревание на 70—80°. При облучении двух склеенных полимерных пластин, нижняя из которых имеет более высокий коэф. поглощения ультразвука, последняя нагревается значительно сильнее. Полимерная пластина может быть прогрета через тонкий слой металла, имеющего малый коэф. поглощения ультразвука. Облучение ультразвуком значительно сокращает время, требуемое для склеивания между собой полимерных пластин с помощью полимеризующегося клея, очевидно, благодаря ускорению его полимеризации при внутреннем нагревании.

Р. Милютинская

69595. Действие ультразвука на зерна крахмала. Ом, Мецнер (Über die Wirkung von Ultraschall auf Stärkekörner. Ohm Ursula, Matzner Paul), Naturwissenschaften, 1958, 45, № 3, 56—57 (нем.)

Водная суспензия крахмала озвучивалась в течение 5 мин. при т-ре 18—24° ультразвуком частотой 800 *кгц*, интенсивностью 1,0—10,7 *вт/см*^{2}. При озвучивании первоначально наблюдалась эрозия крахмальных зерен, приводящая при дальнейшем озвучивании к разрушению отдельных зерен. В первую очередь и в наибольшей степени эрозии подвергаются зерна диам. 18—30 μ, для воздействия на более крупные зерна (60—90 μ) необходимы большие интенсивности ультразвука. Менее подвержены действию ультразвука небольшие зерна (< 8 μ). При действии низкочастотных колебаний (100 *гц*) мощностью 2 *вт/см*^{2} эрозии не наблюдается, преимущественно разрушаются крупные зерна, характер разрушения такой же, как при механич. раздавливании.

Б. Кудрявцев

69596. Новый антиоксидант для полиэтилена. Хокинс, Ланца, Лофлер, Матрейек, Уинслоу (New thermal antioxidante for polyethylene. Hawkins W. L., Lanza V. L., Loeffler B. B., Matreyek W., Winslow F. H.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 177, 439—442 (англ.)

Защиту полиэтилена от теплового окисления предлагается проводить путем применения тио-*бис*-β-нафтола, вводимого в полимер вместе с сажевым наполнителем (0,1% при 3% сажи), а также тио-β-нафтолом.

Ю. Липатов

69597. Исследование окклюдированных полимерных радикалов методом магнитного резонанса. Инграм, Саймонс, Таунсенд (Electron resonance studies of occluded polymer radicals. Ingrem D. J. E., Symons M. C. R., Townsend M. G.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 3, 409—415 (англ.)

Дегазированные р-ры виниловых мономеров в смеси с инициатором (ди-*трет*-бутилперекись, динитрил азоизомасляной к-ты, *трет*-бутилгидроперекись или H_2O_2) в запаянных пирексовых ампулах помещались в измерительную камеру электроннорезонансной (ЭР) установки и облучались светом 3650 А. Измерения конц-ии (n) образующихся в ходе фотополимеризации свободных радикалов, окклюдированных на осадке полимера, проводились при комнатной т-ре или же при 90° K по методу, описанному ранее (РЖХим, 1958, 10650). В случае акрилонитрила n ($3{,}5 \pm 0{,}5 \cdot 10^{17}$ радикалов на 1 *мл* полимера) в несколько сот раз больше, чем в случае метакрилонитрила и метилметакрилата. В случае стирола, винилбромида и винилиденхлорида $n \approx 0$. Сверхтонкая структура электроннорезонансных спектров полиметакрилонитрильных (I) и полиметилметакрилатных (II) радикалов отличается от наблюдающейся для **I** и **II**, вымораживаемых из р-ров соответствующих мономеров в H_2O_2 при УФ-облучении, а также от структуры, ожидаемой для нормальных радикалов — носителей цепей (НРНЦ) в этих условиях. Обсуждены возможные причины такого отличия: 1) строение окклюдированных радикалов иное, чем у НРНЦ, 2) атомы (или один атом) H в β-положении сильно взаимодействуют с неспаренным электроном радикала. Величина n слегка возрастает с увеличением интенсивности фотоинициирования и заметно падает в присутствии добавок O_2 или при увеличении т-ры.

Г. Королев

69598. Стереоспецифическая виниловая полимеризация путем асимметрического влияния. Береджик, Шюрх (Stereospecific vinyl polymerization by asymmetric induction. Beredjick Nicky, Schuerch Conrad), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1933—1938 (англ.)

На основании анализа результатов синтеза оптически активных полимеров сделан вывод, что можно ожидать оптич. активности у сополимера, образованного чередующимися единицами 1,2-дизамещенного и 1-(или 1,1-)замещенного этилена. Один из исходных мономеров должен иметь асимметрич. атом С (затем удаляемый из полимера) вблизи от связи, по которой происходит полимеризация. При раздельной полимеризации мономера с асимметрич. атомом С заметной оптич. активности полимера (после удаления асимметрич. атома) получить нельзя, но можно ожидать образования регулярных участков цепи. Приведена полимеризация *l*-α-метилбензилметакрилата ([α] —41,48°,

$[M^{25}]D$ —78,8°) и его сополимеризация с малеиновым ангидридом с последующим удалением бензильных групп обработкой PH_4J (при 30—35° в диоксане; инициирование фотораспадом динитрила азодиизомасляной к-ты; время соответственно 8 и 80 час.). Рентгенографически обнаружена некоторая кристалличность полученной полиметакриловой к-ты, что связывается с наличием изотактич. участков. Сополимер ([α] —50,2; $[M]^{25}D$ —128°) после удаления бензильных групп образует аморфный сополимер метакриловой к-ты и малеинового ангидрида (в отношении 1,5 : 1), имеющий заметную оптич. активность ([α] +23°, $[M]^{25}D$ +34°), причем знак ее противоположен знаку активности как исходного мономера, так и первоначального сополимера. Отсутствие оптически активных метиленбензильных групп проверено спектроскопически. Содержание водорода несколько ниже вычисленного (вычислено для $(C_4H_5O_2)_{1,5n}(C_4H_2O_3)_n$ С 52,9%, Н 6,1%. Найдено С 52,9%, Н 4,9%). Это, по-видимому, 1-й случай получения стереоспецифичности в условиях гомог. радикальной полимеризации и 1-й случай получения оптически активного полимера, не содержащего активных боковых групп. А. Арест-Якубович

69599. **О реакционной способности свободных радикалов, образованных при термическом распаде асимметричных перекисей. Вюймено, Месье, Бандре** (Sur la réactivité des radicaux libres produits par la scission thermique de peroxydes asymétriques. Vuillemenot Jacques, Messiet Jean, Banderet Albert), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 7, 1042—1044 (франц.)

При растворении в 20%-ном бензольном р-ре акрилонитрила полистирола, содержащего на концах перекисные группы (I), или полигександиолсебацината, содержащего на концах перекисные эфирные группы (II), появляется устойчивое помутнение, не приводящее к образованию осадка. При добавлении метилового спирта выпадает полимер, содержащий 20% акрилонитрила. Полиакрилонитрил, полученный в той же среде при действии перекиси бензоила, нерастворим. Авторы рассматривают это как указание, что полимеризацию в присутствии I и II инициируют только высокомолекулярные радикалы. При инициировании при помощи II полимеризации метилметакрилата образуется полиметилметакрилат с тем же мол. весом и в тех же кол-вах, что и при действии перекиси бензоила. Д. Кнорре

69600. **Константы скорости полимеризации акрилонитрила. Бенгоу** (Velocity coefficients for the polymerization of acrylonitrile Bengough W. I.), J. Polymer Sci., 1958, **28**, № 117, 475—476 (англ.)

Начальная нестационарная скорость фотополимеризации (ФП) акрилонитрила, инициированная добавками ($3 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*) 1,1′-азо-*бис*-циклогексанкарбонитрила, изучена при 25° методом термопары (РЖХим, 1955, 54858). Скорость ФП пропорциональна интенсивности облучающей радиации в степени 0,56 (квадратичный обрыв цепей). Отношение констант скоростей роста k_p и обрыва k_o цепей равно $1,04 \cdot 10^{-5}$. Скорость инициирования вычислена в предположении, что она равна 50% от скорости обесцвечивания дифенилпикрилгидразила. Из этих данных вычислено $k_p = 127$, $k_o = 1,22 \cdot 10^7$ *л/моль сек.* Г. К.

69601. **Реакция обрыва при радикальной полимеризации метилметакрилата в среде осадителей. Фейар** (Réactions de terminaison dans la polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle en milieu précipitant. Fayard Florence), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 10, 780—781 (франц.)

Определены мол. веса и радиоактивность полимеров, полученных фотополимеризацией метилметакрилата в водн. р-ре и в р-ре метанола при 20,5°; сенсибилизатор — динитрил азодиизомасляной к-ты, содержащий атом C^{14} в C≡N-группе. Из полученных данных рассчитано число первичных радикалов, приходящихся на одну цепь, оказавшееся равным 0,91—0,97 при полимеризаци в воде. и 0,93—0,99 при полимеризации в метаноле. А. Праведников

69602. **Полимеризация стирола и метилметакрилата в растворе. Ван-Хук, Тобольский** (The solution polymerization of styrene and methyl methacrylate. Van Hook J. P., Tobolsky A. V.). J. Phys. Chem., 1958, **62**, № 3, 257—260 (англ.)

При 30,5° гравиметрически и вискозиметрически изучена полимеризация стирола (I) и метилметакрилата (II) в р-рах C_6H_6 и CCl_4, инициированная динитрилом азоизомасляной к-ты (0,00195—0,433 *M*). В случае I величина $A'' = kf[I][M]^2/R^2$, где $[I]$ и $[M]$ — конц-ии инициатора и мономера соответственно, R — скорость полимеризации, kf — в условиях опытов (при скоростях инициирования, больших, чем $5 \cdot 10^{-9}$ *моль/л сек*, постоянная величина) возрастает с разбавлением р-ра I в C_6H_6 и особенно в CCl_4. Для системы I + C_6H_6 определен угловой коэф. A', прямой в координатах $1/P_n - R^2/[M]^2$, соответствующий величине A'' при полимеризации I в массе, если полагать что обрыв цепей протекает путем рекомбинации свободных радикалов. Скорость инициирования в условиях опытов не зависит от исходной конц-ии I. В случае II в обоих р-рителях A'' не зависит от разбавления. Г. Королев

69603. **Полимерная перекись хлористого винила. Разуваев Г. А., Минскер К. С.,** Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 4, 983—991

Полимерная перекись хлористого винила (I), выделенная при сополимеризации хлористого винила с O_2, имеет структуру 1 : 1 $(—CH_2CHClOO—)_n$. ИК-спектр I в р-ре CCl_4 обладает полосами поглощения при 883 и 1080 $см^{-1}$. Отмечено, что I отличается большой подвижностью атомов хлора; гидролиз с образованием HCl протекает под действием воды при комнатной т-ре. I вызывает полимеризацию стирола, винилиденхлорида, бутилметакрилата и метакриловой к-ты. Измерением электропроводности сравнена кинетика выделения HCl при термич. разложении промышленного поливинилхлорида и полученного при инициировании I. О. Садовская

69604. **Фотоактивированная полимеризация гексабромэтана. Тёугбёль, Даль** (A photoactivated polymerization of hexabromoethane. Taugbøl K., Dahl J. R.), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 10, 1790—1792 (англ.)

Гексабромэтан (I) и Br_2, содержащие радиоактивный Br в качестве метки, растворялись в CCl_4 и подвергались освещению светом лампы накаливания в атмосфере инертного газа. При освещении р-ра I в отсутствие Br_2 активность органич. фазы не изменялась. Освещение р-ров в присутствии Br_2 приводит к заметному уменьшению активности органич. фазы и сопровождается заметным возрастанием давления вследствие выделения свободного Br_2. Наклон кривой падения активности не зависел от исходной конц-ии Br_2 в иследованном интервале конц-ий. Продукт р-ции — белый хлопьевидный материал, всплывающий на поверхность. При освещении р-ра, содержащего вместо Br_2 свободный Cl_2, образуется подобное легкое белое в-во, малорастворимое в CCl_4 и циклогексане. Оба в-ва при нагревании до 140° темнеют, а затем обугливаются без плавления и выделения газа. Анализ ИК-спектров показывает, что высокосимметричные насыщ. образцы содержат связи С—С и в малой степени связи С—Br или С—Cl. При освещении р-ров симметричного тетрабромэтана и свободного Cl_2 обра-

зуется желтое вязкое масло. Р-ция не происходит в р-рах I и йода. И. Верещинский

69605. **Об изотопном обмене между газообразным водородом и твердыми полимерами при действии ядерных излучений. Варшавский Я. М., Васильев Г. Я., Карпов В. Л., Лазуркин Ю. С., Петров И. Я.,** Докл. АН СССР, 1958, **118**, № 2, 315—316

Изучен водородный обмен между полимерами (полиэтиленом, полипропиленом, полистиролом, дивиниловым каучуком и полиметилметакрилатом) и газообразным D_2 в поле излучения ядерного реактора. Обнаружены признаки внедрения D в молекулы всех изученных полимеров (за исключением полиметилметакрилата), что доказано изотопным анализом полимеров после окончания опыта. В отсутствие излучения обмен не происходит. Наблюдаемый эффект авторы объясняют р-цией между образующимися под действием излучения полимерным радикалом и молекулой дейтерия: $R + D_2 \rightarrow RD + D$; $RH + D \rightarrow R + HD$. Такое объяснение подтверждается тем, что все 4 полимера, для которых обнаружен обмен, обладают способностью к сшиванию под действием излучения. Высказано также предположение о возможности водородного обмена между D_2 и атомами H в свободных радикалах, протекающего в промежутках между их рекомбинацией. Доза излучения составляла 400 мрад, за исключением полиметилметакрилата (50 мрад) и полистирола (800 мрад). Я. Варшавский

69606. **Число и длина ответвлений в привитых сополимерах. Мори, Миноура, Имото,** Кагаку, 1957, 27, № 8, 415—416 (японск.)

НК растворяли в стироле и смесь полимеризовали при 50° в запаянной трубке в течение 3—10 час. в присутствии перекиси бензоила. Полимер растворяли в смеси бензола и метилэтилкетона (1 : 2) и фракционировали при помощи CH_3OH. Двойные связи в главной цепи окислены пербензойной к-той до 1,2-диолов, которые затем расщеплены перйодатным окислением. При деградировании главной цепи получены макромолекулы НК. Длина ответвлений установлена измерением длины этих молекул. Степень полимеризации полистирола одинакова для образцов, полимеризованных с НК и без него. Степень полимеризации ответвлений в привитых сополимерах незначительно уменьшается с увеличением конц-ии НК, число ответвлений при этом не изменяется. Противоположные эффекты наблюдаются при повышении конц-ии инициатора. Chem. Abstrs, 1957, 51, № 21, 17230. T. Kobayashi

69607. **Полимеризация акрилонитрила в растворе. I. Индукционные периоды, вызванные присутствием кислорода. Накацука, Вада, Кондзуми. II. Кинетика полимеризации. Накацука** (Nakatsuka Kazuo, Wada Sanae, Koizumi Masao), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 151, 609—613; 613—619 (японск.; рез. англ.)

I. При полимеризации акрилонитрила (А) в р-ре толуола инициированной перекисью бензоила (ПБ) индукционный период пропорционален конц-ии O_2 в системе и обратно пропорционален конц-иям перекиси и мономера. Скорость инициирования прямо пропорциональна конц-иям перекиси и мономера. Суммарная энергия активации равна ~20 *ккал/моль*.

II. Полимеризация идет первые ~10 мин. с ускорением. При т-рах 30—40° скорость р-ции (V) описывается ур-нием: $V = k[A][ПБ]$, при 68° $V = k_1[A][ПБ]^2$. Степень полимеризации (P) пропорциональна конц-ии А и не зависит от конц-ии ПБ. При 40° образуются полимеры с наибольшим значением P.

Из резюме авторов

69608. **Ультразвуковая полимеризация акрилонитрила. Сообщение 1. Полимеризация в водных и сернокислых средах. Эдельман, Клемт** (Über die Ultraschallpolymerisation von Acrylnitril. 1. Mitt. Polymerisation im wäßrigen und schwefelsauren Medium. Edelmann Kurt, Klemmt Rosemarie), Faserforsch. und Textiltechn., 1958, 9, № 2, 49—55 (нем.; рез. русск., англ.)

Исследовано влияние ультразвука (частота 800 кгц) на полимеризацию р-ров акрилонитрила (I) в диметилформамиде (II) с добавками разных кол-в воды и H_2SO_4. Под действием ультразвука молекулы H_2O расщепляются с образованием H и OH, из которых последние инициируют полимеризацию. Полимеризация протекает только при облучении. При облучении р-ров I и II с добавками H_2SO_4 полимеризация в продолжении озвучивания не происходит. Полимеризация начинается по прекращении озвучивания и в озвученных р-рах протекает быстрее, чем в контрольных. Увеличение скорости полимеризации возрастает при увеличении продолжительности озвучивания. В озвученном р-ре обнаружено присутствие H_2O_2, H_2SO_5, $H_2S_2O_8$. Полимеризация в р-рах I и II, содержащих H_2SO_4, обусловлена радикалами, возникающими из перекисных соединений по прекращении озвучивания. Б. Кудрявцев

69609. **Способ полимеризации в адсорбированном слое. Блумштейн, Херц, Зинн, Садрон** (Sur un procédé de polymérisation en couche adsorbée. Blumstein Alexandre, Herz Jean, Sinn Victor, Sadron Charles), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 12, 1856—1858 (франц.)

Описана полимеризация в слое мономера, адсорбированного на поверхности подходящего носителя. На глине получаются «включенные» соединения путем адсорбции мономера из его паров, причем удается избежать заметных кол-в неадсорбированной жидкости. Состав определяется по увеличению расстояния (Δd) между пластинками монтмориллонита, измеренного рентгенографич. путем. В частном случае метилакрилата $\Delta d = 7{,}5$ A, т. е. двум мол. слоям на пластинку. Полимеризация проводилась γ-облучением или нагреванием в присутствии катализатора, напр. динитрила азоизомасляной к-ты. После полимеризации органич. в-во выделяется после обработки носителя фтористоводородной к-той, промывается водой, растворяется в ацетоне и осаждается водой. По ряду свойств полимер нового типа отличается от обычного полимера, полученного в аналогичных условиях, но в отсутствие глины. Н. Мотовилова

69610. **Полимеризация стирола, инициированная перекисью лауроила и диметиланилином. Адзуми, Окада,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 1, 30—32 (японск.)

69611. **Влияние солей железа на кинетику взаимодействия полиэтиленполиаминов с гидроперекисями и использование этой р-ции для инициирования полимеризации. Долгоплоск Б. А., Короткина Д. Ш.,** Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 4, 625—630

Изучена кинетика взаимодействия гидроперекиси изопропилбензола и гидроперекиси третичнобутилизопропилбензола (I) с триэтилентетрамином в этилбензоле, воде, водн. р-рах эмульгаторов, а также в модельной эмульсии при различных т-рах в присутствии нафтената $Fe(3+)$ (II) или железо-аммонийных квасцов. Установлено, что добавка 0,005% II значительно ускоряет р-цию взаимодействия в этилбензоле при 0° и 50°. Скорость р-ции заметно снижается при т-ре ниже −15°. На скорость р-ции взаимодействия полиаминов и гидроперекисей оказывает влияние кол-во введенного II. Изучение взаимодействия в водн. р-ре проводилось при 0°. Присутствие эмульгатора (Na-соль лауриновой к-ты) заметно повышает скорость

р-ции. Р-ция в условиях, моделирующих эмульсионную полимеризацию, протекает с меньшей скоростью. Показана эффективность инициирующего действия окислительно-восстановительной системы из полиэтиленполиаминов, гидроперекисей и солей железа при т-рах ~0°. Наиболее эффективна гидроперекись I.

О. Садовская

69612. **Теория непрерывной водно-эмульсионной полимеризации. (Сообщение 1-е). Левин А. Н.** Тр. Моск. ин-та хим. машиностр., 1957, 13, 3—28

Приводятся некоторые вопросы теории непрерывной полимеризации и аналитич. метод расчета аппаратов непрерывного действия. Разработана классификация процессов непрерывного действия, согласно которой процессы разделяются на ступенчатые и прямоточные. Предложен аналитич. метод расчета аппаратов непрерывного действия для двух случаев: 1) возникновение активных центров за счет образования комплекса из мономера М и инициатора С по схеме $M + C \rightleftarrows MC$, $MC + M \rightarrow$ радикалы; 2) образование активных центров за счет термич. распада инициатора на свободные радикалы. Разработан аналитич. метод расчета аппаратов непрерывного действия для водно-эмульсионной полимеризации с применением окислительно-восстановительных инициирующих систем. Приводятся расчеты агрегата непрерывного действия идеального вытеснения для полимеризации углеводородов с одной двойной связью и расчеты агрегата непрерывного действия идеального смешения.

В. Лебедев

69613. **Исследование полимеризации хлористого винила. II. Полимеризация с диалкилфосфитом натрия в качестве эмульгатора. Уно, Йосида** (Uno Taizo, Yoshida Keinosuke), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, **14**, № 147, 345—352 (японск.; рез. англ.)

Синтезирован диалкилфосфат Na. Установлено, что при применении изомера $(RO)_2P(ONa)$ в качестве эмульгатора при полимеризации, инициированной $K_2S_2O_8$, наиболее благоприятна среда с pH 10,2. Образуется термостойкий полимер с высокой степенью полимеризации и размером частиц, равным 1 μ, от которого диалкилфосфат Na может быть легко отмыт водой. В присутствии изомера $(RO)_2P(O)Na$ скорость и степень полимеризации ниже, чем в случае изомера с P(3+). Энергия активации полимеризации в случае обоих изомеров близка к энергии активации р-ции распада $K_2S_2O_8$. Сделан вывод о существовании р-ций: $S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4^-$; $-\underset{|}{P}- + 2SO_4^- \rightarrow -\underset{|}{\dot{P}}- + \cdot SO_4^- + SO_4^{2-}$.

Резюме авторов

69614. **Привитая полимеризация в эмульсии с использованием видимого и ультрафиолетового света. Купер, Филден** (Graft polymerization in emulsion using visible and ultraviolet light. Cooper W., Fielden M.), J. Polymer Sci., 1958, **28**, № 117, 442 (англ.)

Привитые полимеры метилметакрилата и стирола с НК получены действием видимого или УФ-света на эмульсии мономеров в натуральном латексе в присутствии фотосенсибилизатора, напр. 1-хлорантрахинона (1 вес.%). Относительное кол-во привитого сополимера уменьшается с увеличением конц-ии мономера и его конверсии. Процент использования световой энергии невелик.

А. Лебедев

69615. **Атактические и стереоблочные полимеры α-олефинов. Натта, Мацланти, Лонджи** (Polimeri atattici e polimeri a stereoblocchi delle alfa-olefine. Natta G., Mazzanti G., Longi P.), Chimica e industria, 1958, **40**, № 3, 183—188 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Рассматривается изменение стереоизомерного состава полимеров, полученных с термич. стабилизированными катализаторами (К) на основе галогенидов Ti и алкилалюминия. К с высокой стереоспецифичностью, полученные из $TiCl_3$ и $Al(C_2H_5)_3$ при 175° и применяемые в интервале 60—150°, при повышении т-ры дают полимеры с меньшим мол. весом, а также понижают выход изотактич. полимеров (ИП) и несколько повышают выход атактич. полимеров (АП). Выход блочных полимеров (БП) с низкой степенью кристалличности (растворимых в кипящем *н*-гептане, но нерастворимых в эфире) линейно возрастает с повышением т-ры. Одновременно характеристич. вязкость полимеров уменьшается. В интервале 60—165° К на основе $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3$, полученные при 175°, дают выход ИП, линейно уменьшающийся с т-рой, тогда как содержание АП и БП в смеси полимеров сильно растет, линейно увеличиваясь с т-рой. Характеристич. вязкость ИП также сильно, но нелинейно падает с т-рой. К на основе $TiCl_4$ и термически стабилизированные К дают бо́льший выход ИП, чем нестабилизированные, однако ниже, чем К на основе $TiCl_3$. Стабилизированные К сохраняют постоянство активности при применении их в интервале т-р несколько ниже т-ры стабилизации. Понижение мол. веса полимеров с повышением т-ры объясняется тем, что начинает играть роль новый процесс обрыва цепи с большей энергией активации, заключающийся, по-видимому, в переносе иона водорода от алкильной группы К, наиболее близкой к началу растущей цепи, на цепь полимера с одновременным образованием конечной винилиденовой группы. Изменение стереоизомерного состава образующихся полимеров объясняется наличием двух конкурирующих процессов: роста изотактич. цепи и процесса изменения стерич. конфигурации после присоединения некоторого числа стерически однородных единиц мономера. Энергия активации последнего процесса больше, чем у р-ции роста цепи. К ИП относятся полимерные молекулы, состоящие из блоков, содержащих 100—400 пространственно одинаково ориентированных мономерных единиц; в блочных полимерах такие блоки содержат несколько десятков молекул мономера и в аморфном полимере 5—10. Стереоспецифичность получаемых полимеров уменьшается также с увеличением длины алкильной цепи (от этила до октила) в металлорганич. соединении и с понижением способности этого соединения к комплексообразованию. Максим. стереоспецифичностью обладают металлорганич. соединения, в которых атом металла имеет наименьший ионный радиус, т. е. наибольшую способность к образованию комплекса. В связи с этим изменение стереоспецифичности с т-рой относится также за счет диссоциации каталитически активного комплекса, образованного металлоорганич. соединением, и адсорбции последнего на топологически различных участках К (носителя). Кратко описывается методика приготовления К, проведения опытов и определения стереоизомерного состава полимеров.

В. Щекин

69616. **Полимеризация виниловых соединений в присутствии производных боралкилов. Асикари** (Polymerization on vinyl compounds with alkylboron derivatives. Ashikari Nobuyuki), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 118, 641—642 (англ.)

Получены полимеры винилхлорида (I), акрилонитрила (II), стирола и бутилметакрилата в присутствии $(изо\text{-}C_4H_9)_2BCl$ и $(изо\text{-}C_4H_9)_2BO(изо\text{-}C_4H_9)$, причем последний является менее активным катализатором. R_2BOH, вероятно, также обладает каталитич. активностью, так как с R_2BCl возможна полимеризация в эмульсиях, где это соединение гидролизовано. В отсутствие O_2 I быстро полимеризуется до конверсии 30%, затем скорость значительно снижается; конверсия II уменьшается в 2 раза. При добавлении

гидрохинона (0,3 *г* на 20 *г* мономера) полимеризация II идет очень медленно (0,75% за 6 час. при 40°).

А. Арест-Якубович

69617. **Молекулярновесовое распределение «живых» полимеров. Браун, Шварц** (Molecular weight distribution of «living» polymers. Brown W. B., Szwarc M.), Trans. Faraday Soc., 1958, **54**, № 3, 416—419 (англ.)

Рассмотрен процесс анионной полимеризации, характеризуемый константой скорости роста цепей k_p и отсутствием р-ции обрыва цепи. Принцип микроскопич. обратимости требует, чтобы имели место обратные росту цепей р-ции, т. е. распады активных j-меров на мономер и активный $(j-1)$-мер с константой скорости k_D. Благодаря этому р-р таких «живых» (т. е. способных к дальнейшему росту) цепей находится в состоянии динамич. равновесия. Показано, что соответствующее молекулярновесовое распределение (МВР) описывается обычной функцией Флори с $M_n : M_w : M_z = 1 : 2 : 3$. В том случае, когда $k_p \gg k_D$, начальное МВР оказывается неравновесным и в предельном случае соответствующим существенно монодисперсному полимеру. Предложены 2 метода расчета скорости изменения такого МВР во времени. Показано, что при медленном добавлении мономеров к хорошо перемешиваемому р-ру «живых» полимеров снова получается распределение Флори, даже если исходный полимер был практически монодисперсен.

С. Френкель

69618. **Изучение полимеризации этилена при низком давлении с применением катализаторов, содержащих литийалкилы. Франкель, Рабани, Цилька** (Studies on the low pressure polymerization of ethylene using catalysts containing lithium alkyls. Frankel Max, Rabani Joseph, Zilkha Albert), J. Polymer Sci., 1958, **28**, № 117, 387—394 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследована полимеризация C_2H_4 на катализаторах, образующихся при смешении алкиллития с $TiCl_4$ в петр. эфире. Скорость максимальна при отношении алкиллитий : $TiCl_4$, равном 2,15—2,47 для Li*н*-C_4H_9 и между 2,5—4,3 для Li*изо*-C_5H_{11}. Повышение давления от атмосферного до 3—5 *ата* увеличивает выход полимера; влияния изменения т-ры не обнаружено (от −10 до 55°). В лигроине (обычной чистоты), толуоле (свободном от S) и в присутствии эфира полимеризация не идет.

А. Арест-Якубович

69619. **Некоторые особенности карбониевой полимеризации системы стирол — α-метилстирол. Людвиг Е. Б., Гантмахер А. Р., Медведев С. С.**, Докл. АН СССР, 1958, **119**, № 1, 90—93

Исследована совместная полимеризация (П) стирола (I) с α-метилстиролом (II) в присутствии $SnCl_4$ в C_2H_5Cl при 0°. Определены константы сополимеризации: $r_1 = 0{,}05$, $r_2 = 2{,}90$. В области очень малых добавок II (мол. отношение I : II ≈ 10 : 1) обнаружено сильное возрастание скорости П во времени, причем максим. скорость выше суммы скоростей раздельной П компонентов. Средняя степень П при этом ниже, чем для I в тех же условиях; по-видимому, эффект связан с актом инициирования. Добавки H_2O и HCl устраняют ускорение. В области малых кол-в более активного компонента II начальные скорости П ниже, чем чистого I. По аналогии с радикальной П это можно рассматривать как косвенное указание на антибатность активности мономера и его карбониевого иона.

А. Арест-Якубович

69620. **Направленная анионная полимеризация. Тобольский, Келли, О'Дрисколл, Роджерс** (Directed anionic polymerization. Tobolsky A. V., Kelley D. J., O'Driscoll K. F., Rogers C. E.), J. Polymer Sci., 1958, **28**, № 117, 425-426 (англ.)

Исследована сополимеризация стирола (I) с метилметакрилатом (эквимолекулярная смесь) на суспензиях Li и Na в неразб. мономерах и в 20%-ных р-рах в углеводородах, тетрагидрофуране (II), $(C_2H_5)_3N$, $(C_2H_5)_2NH$ и в жидком NH_3. Содержание I в сополимерах (СП)], полученных на Li при малых конверсиях, равно соответственно 28, 15, 7, 3, 1, 0%. СП, полученный при полимеризации в уксусном ангидриде, содержит 42% I. При применении суспензии Na I в СП не обнаружен. В системе изопрен — I содержание I в СП составляет 52% в C_6H_6 и 80% в II (исходные кол-ва мономеров эквимолекулярны). При применении Na вместо Li содержание I увеличивается. Влияние р-рителей и природы металла рассматривается в связи с ионным характером связи в комплексе [полимер $-M^+$].

А. Арест-Якубович

69621. **Термическая стабильность политетрафторэтилена. Патрик** (Thermal stability of polytetrafluoroethylene. Patrick C. R.), Nature, 1958, **181**, № 4610, 698 (англ.)

Высокую (400°) термич. устойчивость политетрафторэтилена по отношению к распаду с выделением исходного мономера автор объясняет большой величиной отношения $\Delta H/\Delta S = T$ (F. S. Dainton K. J. Ivin Trans. Far. Soc., 1950, **46**, 331), где T — т-ра равновесия полимеризации при давлении мономера 1 *атм*, ΔH и ΔS — теплота и энтропия полимеризации. Рассчитаны величины ΔH и ΔS для тетрафторэтилена (−47 *ккал/моль*; −45 энтр. ед.) при 67°.

Г. Королев

69622. **Деструкция полимеров, полученных методом полимеризации, под действием ультразвуковых волн. III. Экспериментальная часть. Мостафа** (Degradation of addition polymers by ultrasonic waves. III. Experimental. Mostafa M. A. K.), J. Polymer Sci., 1958, **28**, № 118, 499—518 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследована деполимеризация полистирола под действием ультразвука (0,75 *Мгц*, 12,5 *вт/см²*). Деполимеризация определялась по данным об уд. вязкости бензольных р-ров, подвергавшихся озвучиванию. Существует предельная длина мол. цепи, ниже которой озвучивание уже не вызывает деполимеризации. Определены кривые распределения полимерных молекул при различной продолжительности озвучивания, удовлетворительно согласующиеся с рассчитанными теоретически (часть II см. РЖХим, 1958, 63323.). При помощи дифенилпикрилгидразила определено число разрывов цепи в начале деполимеризации, которое сопоставлено с величинами, рассчитанными теоретически. В основных чертах теория ультразвуковой деполимеризации согласуется с опытом.

Б. К.

69623. **Радиохимическая деструкция высокополимеров в растворе. II. Изучение деструкции под действием излучения и пост-эффект в системе полистирол — хлороформ — воздух. Часть I и II. Дюрю** (Dégradation radiochimique des hauts polymères en solution. II, III. Etude de la dégradation par les rayons et des effets prolongés dans le système polystyrolène — chloroforme — air. 1 partie. Durup J.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 10, 739—745; 746—752 (франц.)

Вискозиметрическим методом исследована деструкция разб. р-ров полистирола в $CHCl_3$ в отсутствие и в присутствии воздуха. В отсутствие воздуха деструкция связана с непосредственным действием излучения на полимер, на что, в частности, указывает заметное увеличение скорости деструкции при введении в систему дифенилпикрилгидразила. Число разрывов на 100 *эв* энергии, поглощенной полимером, равно 0,94 при проведении радиолиза в $CHCl_3$, не содержащем этанола (I), и 0,34 — в $CHCl_3$, стабилизованном I. В присутствии воздуха преобладает окисли-

тельная деструкция, инициированная радикалами, образовавшимися из р-рителя; выход разрывов в этом случае равен 1,6 на 100 *эв* энергии, поглощенной р-рителем. Автор считает, что разрыв цепи в этом случае происходит в результате взаимодействия полимерного перокси-радикала с перокси-радикалом, образовавшимся из р-рителя. При облучении в присутствии воздуха наблюдается значительное последействие (деструкция полимера после прекращения облучения). Эта р-ция протекает по ур-нию 1-го порядка и при проведении радиолиза в $CHCl_3$, стабилизованном I, имеет энергию активации 22 *ккал/моль*. При интенсивности излучения $\geqslant 40$ рентген/мин число разрывов на 1 цепь, образовавшихся в течение 100 час. после прекращения облучения Δx, пропорционально поглощенной дозе; при интенсивности < 20 рентген/мин Δx сначала пропорционально дозе, а затем становится независимым от дозы и пропорциональным корню квадратному из интенсивности излучения. Добавка в р-р ($CHCl_3$, содержащий I) после облучения HCl увеличивает, а добавка I уменьшает число разрывов во время последействия (за 100 час.); добавка HCl к $CHCl_3$, не содержащему I, не оказывает влияния на последействия. Добавка H_2O заметно снижает скорость р-ции во время последействия или даже вовсе устраняет его. Протекание деструкции после прекращения облучения автор объясняет образованием в ходе облучения перекисных соединений, распад которых приводит к разрыву полимерных цепей; выход р-ции образования перекисных соединений равен 1,2 на 100 *эв* энергии, поглощенной р-рителем. Часть I см. РЖХим, 1955, 16106. А. Праведников

69624. **Действие излучения на полиакрилонитрил и поли-α-метакрилонитрил. Берлант, Тейлор** (Effect of radiation on polyacrylonitrile and poly-α-methacrylonitrile. Burlant W. J., Taylor C. R.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 2, 247—248 (англ.)

Исследовано действие электронов с энергией 1 *Мэв* на пленки из полиакрилонитрила (I) и поли-α-метакрилонитрила (II) на воздухе и в атмосфере N_2. Изменение мол. веса оценивалось по изменению вязкости разб. р-ров. Показано, что при облучении I на воздухе одновременно протекают и сшивание и деструкция (вязкость уменьшается, стремясь к предельному значению); при облучении в атмосфере N_2 происходит сшивание макромолекул (вязкость растет). При облучении на воздухе сравнительно толстых образцов наблюдаются такие же изменения, как и при облучении в атмосфере N_2. Облучение II как на воздухе, так и в атмосфере N_2 приводит к деструкции макромолекул (к снижению вязкости р-ров). O_2 несколько замедляет процесс деструкции, что, по-видимому, связано со стабилизацией радикалов в результате присоединения молекулы O_2. Облучение не приводит к каким-либо существенным изменениям в ИК-спектрах и рентгенограммах обоих полимеров. Лишь в спектре II наблюдается некоторое увеличение поглощения в области, соответствующей группам C=C и C=O (облучение на воздухе, доза $5 \cdot 10^7$ ф.э.р.). Кроме того, в спектре появляется неидентифицированный пик при 4,96 μ. Газообразные продукты содержат главным образом в случае I H_2 и HCN, в случае II H_2, HCN и CH_4; образования низкомолекулярных непредельных соединений и нитрилов не наблюдалось.

А. Праведников

69625. **Химические превращения синтетических полимеров. Керн** (Chemische Umsetzungen an synthetischen Polymeren. Kern W.), Chemiker-Ztg, 1958, 82, № 3, 71—77 (нем.)

Обзор. Библ. 62 назв. А. Праведников

69626. **Регулируемое термическое разложение нитрата целлюлозы. I. Вулфром, Фрейзер, Кун, Дикки, Олин, Гофман, Бауэр, Чейни, Карпентер, Мак-Уэйн. II. Вулфром, Фрейзер, Кун, Дикки, Олин, Бауэр, Маэр, Мердок, Чейни, Карпентер** (The controlled thermal decomposition of cellulose nitrate. I. Wolfrom M. L., Frazer J. H., Kuhn L. P., Dickey E. E., Olin S. M., Hoffmann D. O., Bower R. S., Chaney A., Carpenter Eloise, McWain P. II. Wolfrom M. L., Frazer J. H., Kuhn L. P., Dickey E. E., Olin S. M., Bower R. S., Maher G. G., Murdock J. D., Chaney A., Carpenter Eloise), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6573—6580; 1956, 78, № 18, 4695—4704 (англ.)

I. Проведены опыты термич. разложения нитрата целлюлозы (I), содержащего 12,6% N, при воспламенении его при низком давлении (2—3 *мм* рт. ст.) в условиях неполного разложения. Полученный при этом твердый остаток, выход которого составляет $\sim 50\%$, представляет собой нитрат оксицеллюлозы с очень низкой степенью полимеризации. При денитрации и последующем гидролизе твердого остатка получены и идентифицированы целлобиоза, D-глюкоза, D-глюконовая к-та, D-эритроза и глиоксаль. Исследованы промежуточные продукты и дана их аналитич. характеристика. М. Шпунтова

II. Образцы I, содержащие 10,99; 11,35; 12,09; 12,26; 12,60; 13,20; 13,42 и 13,90% N и $\sim 5\%$ р-рителя (этилацетат), подвергали зажиганию и исследовали продукты термич. разложения, образующиеся при различных остаточных давлениях (вакуум) N_2. Подробно описана аппаратура и методика исследования продуктов распада I. Главным продуктом разложения I при давл. 2—3 *мм* рт. ст. является белое твердое в-во — нитропроизводное оксицеллюлозы — с низкой степенью полимеризации; при повышении давления главным продуктом распада становится жидкая смесь (максимум ее образования при ~ 30 *мм* рт. ст.), состоящая в основном из воды, HCOH, HCOOH и глиоксаля. Среди других карбонильных соединений найдены 2 продукта окисления глицеринового альдегида. Обнаруженная CH_3COOH обязана происхождением этилацетату, содержащемуся в образцах I. Кол-во HCOH, HCOOH и глиоксаля возрастает до давл. < 60 *мм* рт. ст., при повышении давления падает, при давл. 200—500 *мм* рт. ст. остается постоянным, а при дальнейшем повышении давления резко падает. При всех условиях опытов в продуктах распада обнаружено некоторое кол-во HCN. Кол-во HCOH прямо пропорционально содержанию NO_2 в I, кол-во HCOH, HCOOH и глиоксаля уменьшаются в обратной зависимости от содержания N в исходном I.

Ю. Вендельштейн

69627. **Кинетика окисления целлюлозы двуокисью азота по данным спектров поглощения продуктов. Ермоленко И. Н., Павлюченко М. М.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 3, 722—728

Образцы целлофана (I) окислялись при 21° посредством NO_2 в течение 10—450 мин. и затем подвергались спектрофотометрированию. Поглощение в области 270—400 *мμ* указывает на образование нитрита целлюлозы, содержание которого изменяется во времени и проходит через максимум. После промывки окисленного I водой указанные полосы поглощения полностью исчезают. Наличие максимумов поглощения в области 220 и 280 *мμ* связано с наличием карбоксильных и карбонильных групп, причем определение их содержания спектральными методами хорошо согласуется с данными хим. анализов. При повышении т-ры окисления максимумы в области 320—400 *мμ* становятся менее резкими и наблюдается небольшое смещение в коротковолновую область; одновременно уменьшается содержание карбоксильных групп.

Допускается также возможность декарбоксилирования при высоких т-рах. Изучена кинетика р-ции образования конечного продукта монокарбоксицеллюлозы, проходящего через промежуточную стадию образования нитрита (а не нитрата). Эксперим. данные хорошо согласуются с данными по окислению низкомолекулярных спиртов и результатами изучения влияния добавления HNO_3. Н. Мотовилова

69628. **О синтезе неплавких, но растворимых полимеров.** **Андрианов К. А., Жданов А. А., Аснович Э. З.**, Докл. АН СССР, 1958, 118, № 6, 1124—1127

Для повышения т-ры плавления сложных циклич. полифенилсилоксанов предлагается вводить Al в молекулу полимера. Алюмофенилсилоксан получался при взаимодействии фенилсилоксана, NaOH и $Al_2(SO_4)_3$ в среде ароматич. углеводород — вода. Алюмосилоксан реагирует с фенилтригидроксисиланом с выделением воды, происходит дальнейшая конденсация за счет гидроксильных групп и образуется полимер со средним мол. в. 5990. Полиалюмофенилсилоксан не плавится и не спекается при т-рах до 500° и хорошо растворяется в бензоле, толуоле, ацетоне, этиловом спирте, хлорбензоле и CCl_4; не растворяется в петр. эфире и уайт-спирте. При нагревании полимера растворимость уменьшается и полностью утрачивается при длительном нагревании до 200° или в течение 15 мин. при 400—500°. Растворимость полимера объясняется его циклич. структурой. Получено также аналогичное этильное производное, несколько быстрее теряющее растворимость. Н. Мотовилова

69629. **Каталитическая полимеризация полифенил- и поли(диметилфенил)-силоксанов.** **Андрианов К. А., Дженчельская С., Петрашко Ю.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 3, 685—689

Изучалась р-ция щел. каталитич. полимеризации циклич. соединений, полученных при гидролизе фенилтрихлорсилана (I) и согидролиза фенилтрихлорсилана с диметилхлорсиланом (II). Для II добавление 1% NaOH при 20° вызывает быстрое повышение вязкости и переход полимера в гель через 35—40 мин.; в тех же условиях вязкость октаметилциклотетрасилоксана заметно не изменялась и увеличивалась только при нагревании. I также полимеризуется медленнее, чем II. Время перехода полимера в гель находится в обратной зависимости от кол-ва щелочи. Чем больше взято щелочи, тем ниже вязкость полимера, при которой он переходит в гель. С уменьшением конц-ии полимеров (опыты для II в толуоле) уменьшается и скорость нарастания вязкости. При рассмотрении механизма р-ции предполагается, что 1-й стадией является образование промежуточного активированного комплекса в результате взаимодействия донорной гидроксильной группы NaOH с атомом Si. Этот комплекс вызывает разрыв ослабленной связи Si — O и образует ион. Пространственное напряжение в цикле ослабляет прочность связей в молекулах и способствует таким образом этой р-ции. Завершающей стадией должно быть замыкание высокополимерной молекулы с образованием больших циклов или образование пространственных или разветвленных полимеров при наличии обрыва цепи. Н. Мотовилова

69630. **Молекулярновесовое распределение в поликонденсатах 2,6-диоксиметил-4-метилфенола (полиоксибензильных эфирах). Осмометрическое определение молекулярных весов ниже 20 000 модифицированным осмометром Хеппа.** **Кеммерер, Керн, Хёйзер** (Molekulargewichtsverteilungen in Polykondensaten aus 2.6-Dioxymethyl-4-methylphenol (Polyoxybenzyläthern). Osmotische Molekulargewichtsbetsimmungen unter einem Molekulargewicht von 20 000 mit einem modifizierten Heppschen Osmometer. **Kämmerer H., Kern W., Heuser G.**), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 117, 331—340 (нем.; рез. англ. франц.)

Поликонденсация 2,6-диоксиметил-4-метилфенола проводилась при 130° таким образом, что образовался почти чистый (99,9%) полиоксибензильный эфир (I). Полученный I является смесью цепей различной длины. Для определения молекулярновесового распределения I фракционировался высаживанием с помощью петр. эфира из бензольного р-ра. Мол. веса фракций определялись с помощью осмометра Овенса и Иммергута. Каждой фракции может быть приписана определенная способность высаживания γ (отношение кол-ва р-ра к кол-ву высаживающего агента), экспериментально определяемая по точке помутнения р-ра поликонденсата. Установлено, что в интервале мол. в. 2500—20 000 справедливо ур-ние $\lg M = a - b\gamma$, где M — мол. вес, a и b — константы. Это ур-ние может служить для построения интегральных и дифференциальных кривых молекулярновесового распределения. Сравнение полученных на опыте дифференциальных кривых со статистич. кривыми показывает, что молекулярновесовое распределение I не сильно отличается от статистического. Э. Казбеков

69631. **Полимеры и сополимеры пролина и оксипролина.** **Курц, Бергер, Качальский** (Polymers and copolymers of proline and hydroxyproline. **Kurtz Joseph, Berger Arieh, Katchalski Ephraim**), Recent Advances in Gelatin and Glue Res. London-New York-Paris-Los Angeles, Pergamon Press, 1958, 131—135 (англ.)

Описаны синтезы поли-L-пролина и поли-L-оксипролина, а также сополимеров, содержащих глицин, L-пролин и L-оксипролин. Сополимер L-пролина получается в результате следующей последовательности операций. L-пролин обрабатывается фосгеном в диоксане, и получающийся N-карбонилхлорид циклизуется Ag_2O в ацетоновом р-ре. Образовавшийся ангидрид полимеризуется при комнатной т-ре в диоксане, с ди- или триэтиламином в качестве инициатора или в пиридине без добавочного инициатора. В случае L-оксипролина для защиты гидроксила производится предварительное ацетилирование. *O*-ацетилокси-L-пролин также обрабатывается $COCl_2$ в диоксане, и далее, как и выше, получается ангидрид *O*-ацетил-N-карбокси-L-оксипролина, который затем полимеризуется в пиридине при комнатной т-ре. Ацетильная группа удаляется водн. р-ром аммиака, и получается поли-L-оксипролин. Аналогичным образом получается и поли-*O*-тоаил-L-оксипролин. Мутаротация последнего, а также поли-*O*-ацетил-L-оксипролина в отличие от поли-L-пролина (ср. пред. реф.) легко может быть обращена при вариации р-рителя. Показано, что в соответствующих сополимерах глициновые звенья также вносят свою долю в суммарное оптич. вращение. Сополимеры L-пролина и глицина обладают гелеобразующими свойствами. Описана также ферментная система, полученная из пролинового мутанта *E. coli* и способная к гидролизу поли-L-пролина и глицил-L-пролина. С. Френкель

69632. **Стабильность органосульфоновых кислот в разбавленных растворах перекиси водорода.** **Хукуэй, Селтон** (The stability of organic sulfonic acids in dilute aqueous hydrogen peroxide. **Hookway H. T., Selton B.**), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 4, 493—494 (англ.)

При 60° метан-(I) бензол-(II), *м*-нитробензол-(III), толуол-*n*- (IV), поливинил-(V), полистиролсульфоновые к-ты и сульфонированные сополимеры стирола с дивинилбензолом распадаются в водн. р-рах H_2O_2 (2,94 *M*), свободных от примесей ионов металлов, с образованием H_2SO_4, карбоксиловых к-т и CO_2; конц-ия сульфоновых к-т по ходу превращения определялась титрованием NaOH, конц-ия H_2O_2 — перман-

ганатометрически, конц-ия H_2SO_4 — барийсульфатным методом, а CO_2 — путем поглощения натронной известью. Скорости превращения в случае II—IV приблизительно равны, а в случае I — значительно ниже, чем в II и IV. В присутствии акрилонитрила р-ция I—IV с H_2O_2 полностью подавляется, а сам акрилонитрил при этом полимеризуется, что, по мнению авторов, указывает на радикальный механизм р-ции I—IV с H_2O_2. Выделение CO_2 в ходе превращения полимерных к-т (ПК) значительно возрастает в момент их полного растворения, что указывает на более высокую скорость гомог. превращения ПК по сравнению с гетерогенным. В случае V деградация не происходит до тех пор, пока около половины исходного кол-ва сульфогрупп V не образует H_2SO_4.

Г. Королев

69633. **Ингибиторы конденсации мочевины и их поверхностное натяжение.** **Ята** (Yata Naoki), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 5, 660 (японск.)

Смолистые компоненты нефти (СКН) ингибируют конденсацию мочевины. СКН, нерастворимые в петр. эфире, являются более сильными ингибиторами, чем растворимые СКН. Исследованы ингибирующие свойства порпирина, выделенного из нерастворимого СКН, хлорофилла *a*, α-нафтахинона, β-нафтахинона, *n*-хинона, анилина, индофенола, асфальтена. Установлена связь между поверхностной активностью этих в-в и их ингибирующим действием (величиною индукционного периода).

Р. Милютинская

69634. Синтез **полиариленалкилов. Сообщение 1. Поликонденсация хлористого метилена с галоидпроизводными бензола.** **Колесников Г. С., Коршак В. В., Смирнова Т. В.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 12, 1478—1481

Изучалась поликонденсация хлористого метилена (I) с фтор-, хлор- и бромбензолом. Реагирующие в-ва брались в эквимолекулярных соотношениях. В качестве катализатора применялся хлористый алюминий, конц-ия которого составляла 9 мол.% от ароматич. углеводорода. В результате исследования установлено, что р-ция поликонденсации в этих условиях имеет место и протекает так же, как и поликонденсация I с бензолом (II), за исключением р-ции с бромбензолом, которая осложняется побочными р-циями перехода галоида от одних молекул ароматич. соединений к другим. Существенного влияния на течение процесса поликонденсации наличие атома галоида не оказывает. Мол. вес и выходы продуктов поликонденсации мало отличаются от наблюдающихся при поликонденсации I с II. В отличие от хрупкого твердого продукта поликонденсации I с II продукты поликонденсации I с галоидпроизводными бензола представляют собой вязкие жидкие смолы.

Г. Макарова

69635. Синтез **полиариленалкилов. Сообщение 2. Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с диарилалканами.** **Колесников Г. С., Коршак В. В., Смирнова Т. В.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 1, 85—87

Изучена поликонденсация 1,2-дихлорэтана (I) с диарилалканами: 1,2-дифенилэтаном (II), дифенилом (III) и дифенилметаном (IV) в присутствии $AlCl_3$ (V) по методике, описанной ранее (Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1951, 596). Взаимодействие I с II в присутствии V приводит к образованию полифениленэтила (VI) по следующей схеме: $(n+1)C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5 + nClCH_2CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} H(C_6H_4CH_2CH_2)_{2n+1}C_6H_5 + 2nHCl$, что подтверждается получением в результате деструктивного окисления продукта поликонденсации I с II, терефталевой к-ты. Выход и мол. вес образующегося VI зависят от конц-ии катализатора, от т-ры и продолжительности р-ции. При т-ре ниже 60° р-ция поликонденсации не имеет места, однако для получения растворимого полимера необходимо с повышением т-ры (до 100°) уменьшать продолжительность р-ции. При т-ре 100°, соотношении I : II = 1,17 : 1, продолжительности опыта 45 мин. оптимальным кол-вом V является 3,73 мол.%, считая на I; дальнейшее повышение конц-ии V приводит к понижению мол. веса и увеличению выхода 3-мерного VI за счет сшивания наиболее длинных молекул. Отмечено, что VI, образующийся при поликонденсации I с II, имеет значительно бо́льший мол. вес, чем VI, полученный при взаимодействии I с бензолом (VII), что авторы объясняют большим деструктивным действием VII по сравнению с II. I вступает в р-цию поликонденсации с III и не реагирует с IV, причем при эквимолекулярном соотношении I с III образуется более высокомолекулярный продукт (5120), чем при избытке III (мол. в. 4210). Конц-ия V в обоих случаях 10,0 мол.% от III.

Е. Кронгауз

69636. **Ненасыщенные кетоны. 1. Приготовление и полимеризация перфторалкилпропенилкетонов.** **Рауш, Колмин, Лавлейс** (Unsaturated ketones. I. The preparation and polymerization of perfluoroalkyl propenyl ketones. Rausch Douglas A., Coleman Lester E., Jr, Lovelace Alan M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 4983—4984 (англ.)

Перфторалкилпропенилкетоны (I) получают по Гриньяру из перфторкарбоновых к-т или их литиевых солей и аллилмагнийбромида. По этой р-ции получаются β,γ-ненасыщ. кетоны, которые медленно изомеризуются в α,β-ненасыщ. производные с выходом 40—50%. Получены I типа $RCOCH{=}CHCH_3$; приведены R, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: CF_3, 85—86/737, 1,3583, 1,189; *н*-C_3F_7 (II), 116,7/745, 1,3400, 1,366; *н*-C_7F_{15}, 55,0—55,5/5, 1,3340, 1,624. Структура полученных I подтверждена ИК- и УФ-спектрами. I не полимеризуется ни в блоке, ни в р-рах и эмульсиях, но дают сополимеры с акрилонитрилом, этилакрилатом (III), винилацетатом, стиролом. Сополимеры I и III каучукоподобны, остальные порошкообразны. Полимеризация проводилась в блоке, время 7 час., т-ра 60°, соотношение компонентов I : мономер = 40 : 60. III также сополимеризовали с *м*-трифторметилстиролом (IV) и 1,1-дигидроперфторбутилакрилатом (V). Полученные сополимеры IV — порошкообразные, V — клейкая смола. Попытки сополимеризации II с бензальацетофеноном, с *н*-бутилвиниловым эфиром и малеиновой к-той не увенчались успехом.

Е. Родионова

69637. **Гидролиз углеводов в присутствии соляной кислоты или кислых ионообменных смол.** **Каити** (Hydrolysis of carbohydrates in the presence of hydrochloric acid or acidic ion-exchange resins. Kaichi Shōzō), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 8, 844—847 (англ.)

Амилоза (I) и сахароза (II) были гидролизованы в присутствии HCl (к-та) или кислых ионообменных смол (ИОС). Для гидролиза I при 65° ИОС не эффективны, а в случае II при 50° менее эффективны, чем HCl. Эффективность ИОС зависит от размера их гранул. Приведен график зависимости *K* (константы скорости гидролиза II) от среднего радиуса гранул ИОС (Amberlite IR-120). В случае применения HCl *K* пропорциональна конц-ии к-ты.

Т. Макарова

См. также разделы: *Синтетические полимеры. Пластмассы; Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия; Каучук натуральный и синтетический. Резина; Искусственные и синтетические волокна; Целлюлоза и ее производные. Бумага и кожа. Мех. Желатина. Дубители. Технические белки* и **рефераты:** Физ. св-ва высокополимеров 67010. Синтез высокомол. в-в 69153, 69159, 69198, 69200—69202, 69282. Природн. высокомол. в-ва 69392, 69399

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Л

М

Н

31 Заказ 859

H

L

M

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Технический редактор *С. А. Литвак*

Подписано к печати 22/IX-1958 г. Тираж 4275 (в т. ч. 700 отд. отт.) Формат бумаги 82×108 1/16
Зак. 859 Печ. л. 50,84 Бум. л. 15,5 Уч.-изд. л. 92,7

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

21